

**SISTEMA DE UNIVERSIDADES ESTATALES DEL CARIBE COLOMBIANO**

**SUE-CARIBE**



**MAESTRÍA EN CIENCIAS FÍSICAS SUE-CARIBE**

Trabajo de Grado

**Nuevas Aleaciones Ternarias 2D Basadas en Dióxidos de Metales de Transición.**

Ángel Humanez Tobar

Universidad de Córdoba

Montería-Colombia

Mayo de 2020



**Nuevas Aleaciones Ternarias 2D Basadas en Dióxidos de Metales de Transición.**

Trabajo de grado para optar al título de Magister en Ciencias Físicas

**Ángel David Humanéz Tobar**

**Director:**

**Dr. Cesar Ortega López**

**Codirector:**

**Dr. Jean Fred Murillo García**

**Universidad de Córdoba**

**Facultad de Ciencias Básicas**

**Maestría en Ciencias Físicas SUE-Caribe**

**Montería, Colombia**

**Mayo de 2020**

## **Prefacio**

Este trabajo de grado es presentado como parte de los requisitos para optar al grado académico de Magister en Ciencias Física, de la Universidad de Córdoba, en el marco del convenio de cooperación de la Maestría en Ciencias Físicas del SUE Caribe y no ha sido presentado previamente para la obtención de otro título en esta universidad u otras. El mismo contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el grupo de investigación GAMASCO perteneciente al Departamento de Física y Electrónica, durante el periodo comprendido entre el 01 de Marzo de 2019 y el 2 de diciembre de 2019, bajo la dirección del Dr. Cesar Ortega López, profesor del Departamento de Física y Electrónica de la Universidad de Córdoba.

Ángel David Humanez Tobar

angelhumaneztobar@gmail.com

angelhumanezt@correo.unicordoba.edu.co

Departamento de Física y Electrónica

Universidad de Córdoba

Montería, Mayo de 2020

## **Agradecimientos**

Agradezco al grupo de investigación GAMASCO adscrito a la Universidad de Córdoba, a través del Proyecto FCB-13-16, por financiar este trabajo. Y a todas las entidades físicas y no físicas, que contribuyeron de forma directa e indirecta, a la realización de este objetivo.

## Índice

Resumen.....	9
1. Introducción .....	10
2. Antecedentes .....	11
3. Justificación .....	13
4. Planteamiento del problema.....	15
5. Objetivos .....	16
5.1. Objetivo general.....	16
5.2. Objetivos específicos .....	16
6. Referente teórico.....	17
6.1. Hamiltoniano del problema.....	17
6.2. Teoría del funcional de la densidad (DFT) .....	18
6.2.1. Aproximación de densidad local (LDA) .....	19
6.2.2. Aproximación de gradiente generalizado (GGA) .....	19
6.3. Pseudopotenciales y Ondas Planas .....	20
6.3.1. Pseudopotenciales que conservan la norma .....	20
6.3.2. Pseudopotenciales ultrasuaves .....	20
6.4. Ciclo de autoconsistencia.....	21
7. Metodología .....	23
8. Análisis de los resultados.....	25
8.1. Dióxidos VO <sub>2</sub> , CrO <sub>2</sub> , MoO <sub>2</sub> y WO <sub>2</sub> en el volumen .....	25
8.1.1. Resultados estructurales y estabilidad energética en el volumen.....	26
8.1.2. Carácter electrónico en el volumen.....	29
8.2. Monocapas prístinas VO <sub>2</sub> , CrO <sub>2</sub> , MoO <sub>2</sub> y WO <sub>2</sub> .....	33
8.2.1. Resultados estructurales y estabilidad energética monocapas prístinas .....	34
8.2.2. Carácter electrónico de las monocapas prístinas.....	36
8.3. Aleaciones 2D MT <sub>x</sub> V <sub>1-x</sub> O <sub>2</sub> con MT: Cr, Mo y W; x: 0.25, 0.50 y 0.75 .....	38
8.3.1. Resultados estructurales de las aleaciones .....	38
8.3.2. Carácter electrónico de las aleaciones.....	44
9. Conclusiones .....	53
Anexos .....	55
Anexo A: Los grupos espaciales considerados .....	55

A1. Grupo espacial $P-6m2$ (#187) .....	55
A2. Grupo espacial $P6_3/mmc$ (#194).....	55
Anexo B: Optimizaciones .....	56
Anexo C: Archivos de entrada.....	59
Referencias bibliográficas.....	71

## Índice de tablas

<b>Tabla 8.1. 1.</b> Resultados estructurales de los sistemas volumétricos VO <sub>2</sub> , CrO <sub>2</sub> , MoO <sub>2</sub> y WO <sub>2</sub> . ....	28
<b>Tabla 8.1. 2.</b> Resultados electrónicos de los dióxidos VO <sub>2</sub> , CrO <sub>2</sub> , MoO <sub>2</sub> y el WO <sub>2</sub> en el volumen. ....	32
<b>Tabla 8.2. 1.</b> Resultados estructurales de las monocapas prístinas .....	34
<b>Tabla 8.2. 2.</b> Resultados electrónicos de las monocapas prístinas .....	38
<b>Tabla 8.3. 1.</b> Resultados estructurales de las aleaciones MT <sub>x</sub> V <sub>1-x</sub> O <sub>2</sub> , MT: Cr, Mo y W; con x: 0.25, 0.50 y 0.75.....	41
<b>Tabla 8.3. 2.</b> Resultados electrónicos y magnetización total de las aleaciones.....	52

## Índice de figuras

<b>Figura 6.3. 1.</b> Esquema del Pseudopotencial. ....	21
<b>Figura 6.4. 1.</b> Diagrama de flujo del ciclo de autoconsistencia para calcular la energía total. ....	22
<b>Figura 8.1. 1.</b> Celda 1x1x1 del VO <sub>2</sub> en el volumen. ....	25
<b>Figura 8.1. 2.</b> Celda convencional del VO <sub>2</sub> repetida 4 veces en xy y dos veces en z, a la izquierda se muestra una vista lateral y a la derecha se muestra una vista superior. ....	26
<b>Figura 8.1. 3.</b> Trayectoria $\Gamma MK\Gamma$ empleada para analizar el comportamiento electrónico. ....	29
<b>Figura 8.1. 4.</b> Diagramas de bandas energéticas en función de los puntos k, de los dióxidos VO <sub>2</sub> , CrO <sub>2</sub> , MoO <sub>2</sub> y el WO <sub>2</sub> en el volumen. ....	29
<b>Figura 8.1. 5.</b> DOS de los dióxidos VO <sub>2</sub> , CrO <sub>2</sub> , MoO <sub>2</sub> y el WO <sub>2</sub> en volumen.....	31
<b>Figura 8.1. 6.</b> Celda 1x1 de la monocapa de dióxido de VO <sub>2</sub> . ....	33
<b>Figura 8.1. 7.</b> Monocapa de VO <sub>2</sub> vista superior (arriba) y vista lateral (abajo). ....	33
<b>Figura 8.2 1.</b> Diagramas de bandas de las monocapas prístinas. ....	36
<b>Figura 8.2 2.</b> Diagramas DOS de las monocapas prístinas .....	37
<b>Figura 8.3. 1.</b> Aleaciones MT <sub>0.25</sub> V <sub>0.75</sub> O <sub>2</sub> con MT=Cr, Mo y W. ....	39
<b>Figura 8.3. 2.</b> Aleaciones MT <sub>0.50</sub> V <sub>0.50</sub> O <sub>2</sub> con MT=Cr, Mo y W. ....	40
<b>Figura 8.3. 3.</b> Aleaciones MT <sub>0.75</sub> V <sub>0.25</sub> O <sub>2</sub> con MT=Cr, Mo y W. ....	40
<b>Figura 8.3. 4.</b> Comparación de los valores medios de las constantes de red, de las aleaciones, MT <sub>x</sub> V <sub>1-x</sub> O <sub>2</sub> respecto a la ley de Vegard.....	43
<b>Figura 8.3. 5.</b> Diagrama de bandas de energía total, espín ‘up’ y espín ‘down’ del Cr <sub>0.25</sub> V <sub>0.75</sub> O <sub>2</sub> . ...	44
<b>Figura 8.3. 6.</b> DOS del Cr <sub>0.25</sub> V <sub>0.75</sub> O <sub>2</sub> . ....	45
<b>Figura 8.3. 7.</b> DOS del Mo <sub>0.25</sub> V <sub>0.75</sub> O <sub>2</sub> . ....	45
<b>Figura 8.3. 8.</b> DOS del W <sub>0.25</sub> V <sub>0.75</sub> O <sub>2</sub> . ....	45
<b>Figura 8.3. 9.</b> Diagrama de bandas de energía total, espín ‘up’ y espín ‘down’ del W <sub>0.25</sub> V <sub>0.75</sub> O <sub>2</sub> . ...	47
<b>Figura 8.3. 10.</b> Diagrama de bandas de energía del MT <sub>0.50</sub> V <sub>0.50</sub> O <sub>2</sub> , con MT: Cr, Mo y W. Los estados de espín ‘up’ y ‘down’ están superpuestos.....	48
<b>Figura 8.3. 11.</b> DOS del MT <sub>0.50</sub> V <sub>0.50</sub> O <sub>2</sub> , con MT: Cr, Mo y W. ....	49
<b>Figura 8.3. 12.</b> Diagrama de bandas de energía del MT <sub>0.75</sub> V <sub>0.25</sub> O <sub>2</sub> , con MT: Cr, Mo y W. Los estados de espín ‘up’ y ‘down’ están superpuestos.....	50
<b>Figura 8.3. 13.</b> DOS del MT <sub>0.75</sub> V <sub>0.25</sub> O <sub>2</sub> , con MT: Cr, Mo y W. ....	51



## Resumen

Se estudian las propiedades estructurales, electrónicas y la estabilidad energética de los dióxidos  $\text{VO}_2$ ,  $\text{CrO}_2$ ,  $\text{MoO}_2$  y  $\text{WO}_2$  en la fase estructural 2H en volumen y de las monocapas ternarias basadas en dióxidos de metales de transición  $\text{MT}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$  (con  $\text{MT}=\text{Cr}$ ,  $\text{Mo}$  y  $\text{W}$ ;  $x=0, 0.25, 0.50, 0.75$  y  $1$ ) en estructura H, mediante la Teoría del Funcional de la Densidad (Density Functional Theory: DFT) usando pseudopotenciales ultrasuaves y una base de ondas planas como se implementa en el paquete Quantum-ESPRESSO. Para la interacción electrón-electrón se usó la aproximación de Gradiente Generalizado (GGA) de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE). Se determina, que tanto los sistemas volumétricos como las aleaciones bidimensionales son energéticamente estables, siendo los volumétricos más estables que sus monocapas correspondientes, como era de esperarse. A través de la densidad de estados y el diagrama de bandas electrónicas, se establece que: a) la monocapa original o pura (prístina)  $\text{VO}_2$  es metálica y magnética, mientras que las monocapas originales  $\text{CrO}_2$ ,  $\text{MoO}_2$  y  $\text{WO}_2$  son semiconductoras y no magnéticas; b) Las aleaciones  $\text{Mo}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{O}_2$  y  $\text{W}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{O}_2$  son metálicas y magnéticas, mientras que la aleación  $\text{Cr}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{O}_2$  es semimetálico (half-metallic) y magnética. Esta magnetización débil, con valores de  $0.08\mu_B/\text{átomo}$ ,  $0.03\mu_B/\text{átomo}$ , y  $0.09\mu_B/\text{átomo}$  para el  $\text{Cr}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{O}_2$ , el  $\text{Mo}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{O}_2$  y el  $\text{W}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{O}_2$  respectivamente, se debe principalmente a la hibridación de los orbitales p-O y d-V (o más preciso, a la interacción de intercambio entre los momentos magnéticos atómicos vecinos para alinearse paralelamente entre sí: ferromagnetismo) en las aleaciones precitadas, respectivamente. Las aleaciones con concentraciones  $x=0.50$  y  $0.75$  muestran magnetización nula, debido a la compensación de los orbitales arriba (up) y abajo (down) para condiciones ricas en Cr, Mo, W y moderadas en V. El comportamiento metálico de las aleaciones, es causado, principalmente, por los orbitales  $p$  del Oxígeno ( $p\text{-O}$ ), y por el orbital  $d$  del vanadio, cromo, molibdeno y tungsteno, es decir,  $d\text{-V}$ ,  $d\text{-Cr}$ ,  $d\text{-Mo}$  y  $d\text{-W}$ , en cada aleación respectiva.

## 1. Introducción

Los dióxidos de metales de transición tales como el  $\text{VO}_2$ ,  $\text{CrO}_2$ ,  $\text{MoO}_2$  y el  $\text{WO}_2$  han sido estudiados intensamente de forma experimental y teórica, gracias a sus magníficas propiedades tales como alto punto de fusión, resistencia ante el desgaste y la corrosión, propiedades fotocatalíticas y termocrómicas ( $\text{MoO}_2$  y  $\text{WO}_2$ ) (Dang et al., 2018; Fan et al., 2015; Chen et al., 2018; Dukstiene et al., 2012; Nian et al., 2017); en el caso del  $\text{CrO}_2$ , por sus propiedades magnéticas (Anguelouch et al., 2001; Srivastava et al., 2008; Suzuki, 1998). Y por sus propiedades ópticas y transición de semiconductor (aislante) a metal a temperaturas cercana a la temperatura ambiente ( $\text{VO}_2$ ) (Rini, 2008; Soltani, 2015).

No obstante, en las últimas décadas el estudio se ha intensificado hacia sistemas bidimensionales. En efecto, el primer material bidimensional sintetizado fue el Grafeno, un semiconductor de band gap nulo (Novoselov et al., 2004) y desde entonces, la familia de cristales en dos dimensiones ha crecido asombrosamente. Aunque, desde hace tiempo se sintetizan películas delgadas como un buen intento por obtener materiales de baja dimensionalidad. Por ejemplo en 1978, Dissanayake and Chase, crecen películas delgadas de los dióxidos  $\text{CrO}_2$ ,  $\text{MoO}_2$  y  $\text{WO}_2$ . Además, en otros trabajos experimentales más recientes se han sintetizado películas delgadas, ultradelgadas y nanohojas (nanosheets) de estos materiales (Patil et al., 2006; Prakash et al., 2008; Pu et al., 2017; Zhang et al. 2013; Ni et al., 2015), lo cual demuestra el gran interés por estudiar sus propiedades a espesores micrométricos y nanométricos como un buen intento por alcanzar la bidimensionalidad.

También existen estudios teóricos, Çakr et al., (2014); Menderes et al., (2015) y Reyes-Cervantes, (2016), que han investigado computacionalmente sistemas tipo  $\text{TMO}_2$ , particularmente monocapas hexagonales con grupo espacial  $P-6/m2$ , de  $\text{CrO}_2$ ,  $\text{MoO}_2$  y  $\text{WO}_2$ , las cuales presentan un carácter semiconductor con band gap indirecto y un carácter metálico para el  $\text{VO}_2$ . Estos estudios aseguran que tales monocapas son energéticamente estables. Esta estabilidad aumenta a medida que la temperatura aumenta incluso para valores mayores que la temperatura ambiente.

A pesar de haberse realizado un amplio estudio sobre los dióxidos  $\text{VO}_2$ ,  $\text{CrO}_2$ ,  $\text{MoO}_2$  y  $\text{WO}_2$ , en los cuales se han mostrado sus atractivas propiedades y la posibilidad de ser sintetizados como capas ultrafinas, aún no se han hecho investigaciones sobre las aleaciones  $\text{MT}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$  ( $\text{MT}=\text{Cr}$ ,  $\text{Mo}$  y  $\text{W}$ ;  $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$  y  $1$ ) relativos a su estabilidad, su comportamiento electrónico o magnético.

Por todo lo anterior, resultaría interesante estudiar las propiedades electrónicas y magnéticas y la estabilidad energética de estas nuevas aleaciones ternarias, mediante un estudio de primeros principios que revele sus prospectivas aplicaciones.

## 2. Antecedentes

La exploración y el desarrollo de nuevos materiales bidimensionales estables y con propiedades físicas notables se han convertido en un punto importante de investigación. Es por ello, que se hizo una revisión bibliográfica exhaustiva relacionada con los sistemas a estudiar, para tener una visión global del interés hacia estos materiales.

En particular, el dióxido de cromo  $\text{CrO}_2$  es un elemento muy conocido y usado, como en el caso de las cintas y bandas magnéticas. Sin embargo, se sigue su estudio para obtener nuevas aplicaciones. Por ejemplo, para ser usado en las uniones de túneles magnéticos se han sintetizado y analizado nanocintas de  $\text{CrO}_2$  (Anwar et al., 2010) y heteroestructuras como el  $\text{CrO}_2/\text{SnO}_2$  (Miao et al., 2006). También, existen trabajos teóricos sobre este material (Choudhary and Varshney, 2015) donde los autores aseguran que el  $\text{CrO}_2$  es un buen candidato para ser empleado como electrodo en uniones de túnel magnético, puesto que, el  $\text{CrO}_2$  exhibe un mayor valor de magneto resistencia comparado con los ferromagnéticos empleados para tal fin. Otro dióxido interesante, que ha sido sintetizado y estudiado en películas delgadas, es el dióxido de vanadio. En 2016, Rakhi et al., a través de exfoliación mecánica fabricaron nanohojas de  $\text{VO}_2$ , para ser usadas en supercondensadores eléctricos.

Del mismo modo, se han estudiado compuestos ternarios basados en los dióxidos de molibdeno, cromo, tungsteno y vanadio. De hecho, West et al., (2008) crecieron películas delgadas de  $\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ ) en un sustrato de zafiro empleando la técnica RBTBD, ellos identificaron un comportamiento conductor y ferromagnético a temperatura ambiente. Además, en 2013, Brown et al., sintetizaron, mediante co-sputtering reactivo, películas delgadas de  $\text{VO}_2$  dopadas con Cr, usando concentraciones de 0, 6.5, 8.7 y 11%. Ellos analizaron la conmutación eléctrica y óptica para las distintas concentraciones y su estudio asegura que la temperatura de transición, de aislante a metal, aumenta a medida que aumenta la concentración de Cr, hasta  $70^\circ\text{C}$  para un 11% de cromo.

Similarmente, el dióxido de vanadio se ha dopado con molibdeno, por ejemplo, Khan et al., (2017) sintetizaron, usando la técnica sol-gel, nanopelículas de  $\text{VO}_2$  dopadas con Mo+6 al 0, 1, 3 y 5%, para estudiar el transporte eléctrico y propiedades estructurales. Los investigadores lograron temperaturas de transición  $T_t = 303.7 \text{ K}$  para las nanopelículas dopadas con Mo, en comparación con la temperaturas de transición de  $333.2 \text{ K}$  de las nanopelículas prístinas y  $340 \text{ K}$  de las películas delgadas. En la misma dirección Phoempon and Sikong (2016) doparon nanopartículas de  $\text{VO}_2$  con Mo, usando precursores seguido de una fase de calcinación. Los experimentadores reportan que la temperatura de transición de semiconductor a metal se reduce hasta los  $43.18^\circ\text{C}$  para una concentración del 12% de molibdeno.

También, se ha estudiado el VO<sub>2</sub> dopado con tungsteno, Liu et al. (2016) sintetizaron películas delgadas de VO<sub>2</sub> dopadas con W mediante la técnica sol-gel. Su análisis sobre la emisividad en el infrarrojo, en la banda de ondas de 7.5–14  $\mu\text{m}$ , arroja que ésta disminuye al aumentar el porcentaje del dopado. Posteriormente Pan et al., (2017) fabrican, mediante un método sol-gel modificado, películas de VO<sub>2</sub> dopadas con W al 1, 1.5 y 2%. Los investigadores reportan que la mayor conmutación de transmitancia, un 48%, se obtuvo aproximadamente en el rango infrarrojo a 43 °C en películas de VO<sub>2</sub> dopadas al 1.5%. Recientemente Zou et al., (2018) sintetizan nanopartículas de VO<sub>2</sub>, en fase monoclinica, dopadas con tungsteno. La síntesis se hizo utilizando un método hidrotérmico y reportan que la temperatura de transición a fase rutilo se redujo aproximadamente a 26 °C cuando se dopó con el 2% de W.

Por último, se mencionan algunos trabajos teóricos mediante cálculos de primeros principios empleando la Teoría del Funcional de la Densidad. Por ejemplo, Ataca et al., (2012) y Rasmussen and Thygesen, (2015) realizan un amplio trabajo sobre monocapas de dicalcogenuros de metales de transición, empleando las aproximaciones LDA y GGA. Ellos, reportan que las monocapas de CrO<sub>2</sub>, MoO<sub>2</sub>, VO<sub>2</sub> y WO<sub>2</sub>, son energéticamente estables en la fase hexagonal con grupo espacial P-6/m2, también conocida como estructura H. Además, aseguran que el CrO<sub>2</sub>, MoO<sub>2</sub> y WO<sub>2</sub> presentan carácter semiconductor no magnético, mientras que el VO<sub>2</sub> muestra un carácter metálico ferromagnético con 0.52 $\mu_B$ /celda unitaria.

De acuerdo con lo expuesto anteriormente y con el ánimo de explorar nuevas propiedades que sean de interés en aplicaciones para su uso en nuevas tecnologías, proponemos contribuir con nuevo conocimiento relacionado con las aleaciones ternarios 2D basadas en VO<sub>2</sub>, CrO<sub>2</sub>, MoO<sub>2</sub> y WO<sub>2</sub>, mediante un estudio de primeros principios o ab-initio.

### 3. Justificación

Durante los últimos años ha habido un crecimiento abrumador en el estudio de materiales volumétricos por capas y monocapas. Los materiales en 2D se han convertido en foco de ardua investigación debido al potencial impacto que podrían provocar en el desarrollo de la tecnología, tal es el caso de los dióxidos de vanadio, cromo, molibdeno y tungsteno. A continuación, se exponen algunas propiedades, aplicaciones y posibles aplicaciones de estos materiales, lo que demuestra su interés y su estudio actual.

Por ejemplo, los dióxidos de metales de transición han sido objeto de estudio desde hace más de cuatro décadas, puesto que estos materiales muestran transiciones de semiconductor (o aislante) a metal, alrededor de la temperatura ambiente. Esto les confiere aplicaciones en sensores, y conmutadores. Además, las monocapas hexagonales de los dióxidos de Cr, Mo y W son energéticamente favorables a temperatura ambiente; esto fomentaría el uso de tales materiales en aplicaciones nanoelectrónicas de nueva generación.

En particular, consideremos el caso del  $\text{CrO}_2$ ; que en películas delgadas, es un metal ferromagnético ( $2\mu_B$ /celda unitaria) con baja resistividad ( $\sim 300\mu\Omega\text{cm}$ ). Este óxido posee aplicaciones en almacenamiento de datos y potenciales aplicaciones en superconductividad, espintrónica, sensores magnéticos, celdas de memoria y uniones de túnel magnético. Sin embargo, para el caso de las monocapas hexagonales se comporta como un semiconductor, no magnético, de band gap indirecto.

Por otra parte, las películas delgadas de dióxido de molibdeno presentan un comportamiento metálico débil y paramagnetismo, mientras que las nano-hojas presentan alta conductividad eléctrica (200 - 475 S/cm). Además, las monocapas muestran alto módulo de Young en el plano (471.41 GPa) y alto módulo de corte (103.6 GPa). En efecto, el dióxido de molibdeno, en baja dimensionalidad, está siendo investigado para posibles aplicaciones en catálisis, fotocatalisis, biosensores, detectores de gases, ventanas inteligentes, termocrómicos, celdas fotovoltaicas, baterías de ion de litio y de ion de sodio.

Por su parte, el dióxido de vanadio, otro material atractivo, experimenta una transición de fase semiconductor a metal, a temperatura ambiente (Metal-Insulator-Transition, MIT) reversible a  $\sim 67^\circ\text{C}$ . Esto le confiere aplicaciones en moduladores ópticos, transistores de efecto de campo, obturadores activos, dispositivos de limitación óptica, ventanas inteligentes, refrigeradores magnéticos, fototransistores, termoelectrónicos, almacenamiento de energía, detectores infrarrojos, sigilo infrarrojo, baterías a base de metales alcalinos y alcalinotérreos.

Por último, se muestran algunas propiedades y aplicaciones de nanomateriales a base de dióxido de tungsteno. Este material posee propiedades optoelectrónicas y termocrómicas, alta estabilidad electrocromica y rápida respuesta de coloración/decoloración y buena

fotoconductividad. Estas características le aseguran aplicaciones en sensores, fotodiodos, aplicaciones de captación de luz, ventanas inteligentes y foto-catalizadores. Asimismo, trabajos teóricos reportan altos módulos de Young, en el plano, para capas hexagonales de  $\text{WO}_2$ , lo que le confiere posible aplicación en futuros dispositivos electrónicos flexibles y estirables.

Con el objetivo de descubrir más propiedades atractivas claves para el diseño de nuevos dispositivos tecnológicos, se pueden modificar cristales por medio de cambios en la estructura, dopados, interfaces, adsorción o incorporación de átomos en la superficie y/o volumen, y *aleaciones*. Por ese motivo, se hace una investigación computacional sobre nuevas aleaciones ternarias 2D de dióxidos de metales de transición, en estructura hexagonal  $\text{MT}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$  (con  $\text{MT}=\text{Cr}, \text{Mo}$  y  $\text{W}$ ;  $x=0, 0.25, 0.50, 0.75$  y  $1$ ).

## 4. Planteamiento del problema

Los sistemas a estudiar en el presente trabajo, las nuevas aleaciones ternarias 2D basadas en dióxidos de metales de transición en estructura hexagonal, grupo espacial P-6/m2,  $MT_xV_{1-x}O_2$  (con  $MT=Cr, Mo$  y  $W$ ;  $x=0, 0.25, 0.5, 0.75$  y  $1$ ), desde una perspectiva microscópica son sistemas de muchos cuerpos, constituidos por electrones y núcleos o iones (iones = núcleos atómicos + electrones más internos), que además están interactuando mediante interacciones clásicas (interacción coulombiana) y cuánticas (correlación-intercambio). Precisamente, para implementar un modelo teórico que describa estos sistemas, es necesario resolver un problema mecánico cuántico que consta de las interacciones de un elevado número de partículas (del orden del número de Avogadro  $6.022 \times 10^{23}$ ). Incluso con el poder computacional disponible, actualmente, es imposible resolver un sistema de estas dimensiones. A pesar de esto, existen métodos aproximados capaces de describir dichos sistemas con resultados muy satisfactorios. A saber, dentro de estos métodos se encuentran los llamados métodos ab-initio o de primeros principios, los cuales no emplean parámetros empíricos en sus ecuaciones y nos permiten obtener resultados muy confiables.

Por esa razón, en este estudio se empleara la Teoría del funcional de la Densidad (DFT por sus siglas en inglés), esta teoría se fundamenta en los trabajos de Hohenberg-Kohn, (1964) y Kohn-Sham, (1965). Además, ha sido desarrollada y nutrida por más autores, a tal punto que hoy en día es considerado el método ab-initio por excelencia, para analizar sistemas mecano-cuánticos, debido a los resultados satisfactorios que ofrece tal teoría. En efecto, para aplicar la teoría nos apoyamos del paquete computacional *Quantum ESPRESSO* (Giannozzi et al., 2009), el cual, es ampliamente usado para modelar y estudiar sistemas mecano-cuánticos como sólidos, entre ellos sistemas bidimensionales.

Por consiguiente, el problema radica en resolver las siguientes interrogantes:

¿Qué aleaciones ternarias,  $MT_xV_{1-x}O_2$  (con  $MT=Cr, Mo$  y  $W$ ;  $x=0, 0.25, 0.50, 0.75$  y  $1$ ), son energéticamente estables?

¿Cómo cambian las propiedades estructurales y electrónicas de las aleaciones ternarias  $MT_xV_{1-x}O_2$  (con  $MT=Cr, Mo$  y  $W$ ;  $x=0, 0.25, 0.50, 0.75$  y  $1$ )?

¿Cuáles podrían ser las potenciales aplicaciones para las nuevas aleaciones ternarias  $MT_xV_{1-x}O_2$  (con  $MT=Cr, Mo$  y  $W$ ;  $x=0, 0.25, 0.50, 0.75$  y  $1$ )?

## 5. Objetivos

### 5.1.Objetivo general

Estudiar las propiedades estructurales (constantes de red, energía de formación y cohesión), electrónicas (densidad de estados y estructura de bandas) y magnéticas (momento magnético total) de las aleaciones, en monocapas hexagonales, de las aleaciones ternarias 2D basadas en dióxidos de metales de transición, en estructura hexagonal  $MT_xV_{1-x}O_2$  (con  $MT=Cr, Mo$  y  $W$ ;  $x=0, 0.25, 0.50, 0.75$  y  $1$ ) usando la teoría del funcional de la densidad (DFT) y pseudopotenciales atómicos, evidenciando así sus potenciales aplicaciones.

### 5.2.Objetivos específicos

- Precisar las constantes de red y longitudes de enlace para las aleaciones ternarias 2D basadas en dióxidos de metales de transición, en estructura hexagonales  $MT_xV_{1-x}O_2$  (con  $MT=Cr, Mo$  y  $W$ ;  $x=0, 0.25, 0.50, 0.75$  y  $1$ ).
- Calcular las energías de formación y cohesión de las aleaciones ternarias 2D basadas en dióxidos de metales de transición, en estructura hexagonales  $MT_xV_{1-x}O_2$  (con  $MT=Cr, Mo$  y  $W$ ;  $x=0, 0.25, 0.50, 0.75$  y  $1$ ).
- Determinar las propiedades electrónicas y magnéticas (densidad de estados y estructura de bandas) las aleaciones ternarias 2D basadas en dióxidos de metales de transición, en estructura hexagonales  $MT_xV_{1-x}O_2$  (con  $MT=Cr, Mo$  y  $W$ ;  $x=0, 0.25, 0.50, 0.75$  y  $1$ ).
- Comparar los resultados obtenidos con otros resultados en la literatura, ya sean teóricos o experimentales.
- Explorar potenciales aplicaciones para las aleaciones ternarias 2D basadas en dióxidos de metales de transición, en estructura hexagonales  $MT_xV_{1-x}O_2$  (con  $MT=Cr, Mo$  y  $W$ ;  $x=0, 0.25, 0.50, 0.75$  y  $1$ ), con base en las propiedades exhibidas.



## 6. Referente teórico

### 6.1. Hamiltoniano del problema

Siguiendo con el problema a tratar, el cual consiste en resolver un sistema mecánico cuántico constituido por un elevado número de partículas, en ese orden de ideas, se presenta el hamiltoniano que se considera para resolver tal problema. Tal hamiltoniano contiene los términos de energía cinética y energía potencial para un sistema de muchos cuerpos, constituido por  $P$  núcleos y  $N$  electrones. En efecto, este se muestra explícitamente en la siguiente ecuación.

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{I=1}^P \frac{1}{M_I} \nabla_I^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{I=1}^P \sum_{J \neq I}^P \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{I=1}^P \sum_{i=1}^N \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} \quad (6.1)$$

Donde  $M_I$  es la masa y  $Z_I$  es el número atómico del  $I$ -ésimo núcleo,  $\mathbf{r}_i$  y  $\mathbf{R}_I$  son las posiciones del electrón  $i$  y del núcleo  $I$ , respectivamente. En esta ecuación se emplean las unidades atómicas ( $\hbar = 1$ ,  $m_e = 1$  y  $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1$ ).

La energía del estado base, indispensable para analizar tal sistema, se obtiene al resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \varepsilon\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (6.2)$$

Sin embargo, este problema presenta muchas dificultades para su solución, los sistemas están compuestos por muchas partículas ( $N$  electrones +  $P$  núcleos) y la naturaleza de las interacciones electrostáticas hacen que la ecuación de Schrödinger sea no separable.

Por estas razones, se hace necesario realizar ciertas aproximaciones. La primera de ellas se denomina aproximación adiabática (Born-Oppenheimer, 1927), la cual nos permite separar el movimiento electrónico y el iónico, esto nos hace considerar que las posiciones de los iones son fijas.

El problema, que resolver, se reduce a la parte electrónica del sistema. En la aproximación de núcleo fijo, el Hamiltoniano electrónico del sistema toma la forma:

$$\hat{h}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{I=1}^P \sum_{i=1}^N \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} \quad (6.3)$$

## 6.2. Teoría del funcional de la densidad (DFT)

Para la solución de este problema se hace uso de la teoría del funcional de la densidad (DFT por sus siglas en inglés), la cual establece que la energía total de un sistema electrónico, en presencia de un potencial externo, es un funcional de la densidad electrónica. Este es un modelo mecánico cuántico utilizado para el estudio y descripción de los sistemas con muchos cuerpos, como es el caso de moléculas y clúster, sólidos y superficies cristalinas, interfaces y adsorbatos sobre superficies, monocapas, entre otros. La DFT aproxima cualquier problema de partículas interactuantes, cuya solución sería muy complicada, en un problema equivalente no interactuante, más fácil de resolver. Su metodología se aplica en una gran variedad de campos y a diferentes problemas, siendo el estado base (de la estructura electrónica) el más común (Burke et al., 2007).

Los primeros intentos de una teoría del funcional de la densidad fueron desarrollados por Thomas y Fermi en los años 1920 y el modelo fue mejorado por Dirac, quien añadió un funcional de energía de intercambio en 1928. Sin embargo, la teoría de Thomas-Fermi-Dirac era imprecisa para la mayoría de las aplicaciones, por la mala representación de la energía cinética como función de la densidad.

La DFT, en su forma actual, nace en 1964 con el artículo de Hohenberg y Kohn (1964) y se complementa con el artículo de Kohn y Sham (1965).

Hohenberg y Kohn probaron que es posible usar la densidad del estado base para calcular las propiedades del sistema. Lo anterior se establece en el teorema de Hohenberg-Kohn, el cual se divide en dos partes:

**Teorema 1:** *El potencial externo está unívocamente determinado por la densidad electrónica, excepto por una constante aditiva trivial.*

Como consecuencia de este teorema se establece el siguiente corolario,

**Corolario:** *Dado que  $\rho(\mathbf{r})$  determina unívocamente al potencial externo  $v(\mathbf{r})$ , ésta también determina la función de onda de estado base  $\psi$ .*

**Teorema 2:** *Sea  $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$  una densidad no negativa normalizada a  $N$ . Entonces  $E_0 < E_v[\tilde{\rho}]$ , para*

$$E_v[\tilde{\rho}(\mathbf{r})] = F[\tilde{\rho}(\mathbf{r})] + \int \tilde{\rho}(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad \text{con} \quad F[\tilde{\rho}(\mathbf{r})] = \langle \Psi[\tilde{\rho}(\mathbf{r})] | \hat{T} + \hat{U} | \Psi[\tilde{\rho}(\mathbf{r})] \rangle$$

La expresión  $\Psi[\tilde{\rho}(\mathbf{r})]$  es el estado base de un potencial que tiene  $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$  como su densidad de estado base.

No obstante, la parte operacional que permite utilizar estos resultados fue desarrollada por Kohn-Sham, quienes establecieron que: “Para un sistema de electrones interactuantes, existe un sistema equivalente no interactuante cuya densidad del estado base coincide con

la del sistema interactuante”. Propusieron un conjunto de ecuaciones donde la energía del estado base se considera como el funcional de la densidad de carga.

Kohn-sham establecen un conjunto de ecuaciones autoconsistentes de una partícula, equivalentes al problema original, dadas por

$$[-\nabla_i^2 + V_{eff}(\mathbf{r})]\psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}) \quad (6.4)$$

El término  $\epsilon_i$  son los valores propios de Kohn-Sham y  $\psi_i(\mathbf{r})$  son los orbitales de partícula simple de Kohn-Sham y el potencial efectivo es de la forma  $V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_{Hartree}(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r})$  con  $V_{eff}$  representando la interacción ion-electrón,  $V_{Hartree}$  la interacción electrostática clásica y  $V_{xc}$  el potencial de correlación-intercambio dado por

$$V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (6.5)$$

El término de correlación-intercambio da cuenta de las interacciones de naturaleza mecánico-cuántica, y su expresión exacta es desconocida, por lo que se hace necesario realizar algunas aproximaciones para su representación.

### 6.2.1. Aproximación de densidad local (LDA)

La primera aproximación para el funcional de correlación e intercambio,  $E_{xc}[\rho]$ , fue formulada en los trabajos iniciales de la DFT (Perdew et al., 1981) y asume que la distribución espacial de la densidad de carga electrónica del sólido varía suavemente, de tal forma que se puede considerar localmente como la de un gas homogéneo de electrones; y cuya expresión para el funcional de correlación e intercambio es:

$$E_{xc}^{LDA} = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \epsilon(\rho(\mathbf{r})) \quad (6.6)$$

El término  $\epsilon_{xc}[\rho]$  es la energía de correlación e intercambio por electrón de un gas homogéneo de electrones de densidad uniforme  $\rho(\mathbf{r})$ .

### 6.2.2. Aproximación de gradiente generalizado (GGA)

Una manera de mejorar el funcional LDA es considerar que la contribución de correlación e intercambio de un volumen infinitesimal no sólo depende de la densidad local, sino que también depende del gradiente de la densidad. En esta aproximación, el funcional de intercambio y correlación es de la forma:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, |\nabla \rho|] = \int \rho(\mathbf{r}) F_{xc}(\rho(\mathbf{r}), |\nabla \rho|) d\mathbf{r} \quad (6.7)$$

Para el funcional  $F_{xc}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho)$  existen diferentes parametrizaciones numéricas, siendo una de las más usadas la desarrollada por Perdew, Burke y Ernzerhof en 1996 (PBE 96).

### 6.3. Pseudopotenciales y Ondas Planas

Una vez aproximado el término para el potencial de correlación-intercambio, el siguiente paso consiste en escoger una base para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham. Dado que las funciones de onda, de los electrones, varían fuertemente en la región del ‘core’ atómico, una descripción en forma de ondas planas de estas funciones sería poco práctica (se necesitaría un elevado número de estas ondas planas), se acude a la aproximación del *pseudopotencial*, la cual se basa en que los electrones del ‘core’ interactúan de forma despreciable con los átomos vecinos, mientras que los electrones de valencia son los que contribuyen fuertemente a las interacciones y enlaces químicos. De esta manera, se pueden representar los potenciales atómicos por pseudopotenciales más suaves y las funciones de onda electrónicas por pseudofunciones que reproduzcan la energía que se obtendría con las funciones electrónicas exactas (*all electron*).

Existen una gran variedad de métodos para obtener pseudopotenciales que describan los sistemas cristalinos, pero los más extendidos son:

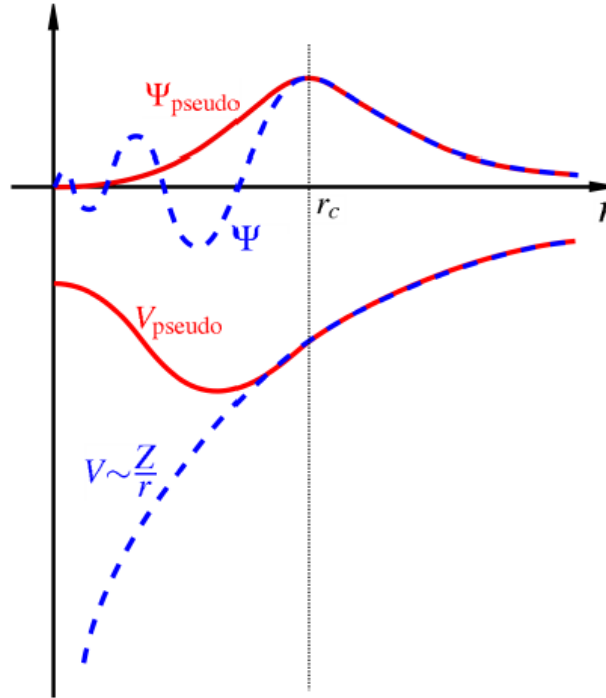
#### 6.3.1. Pseudopotenciales que conservan la norma

En este tipo de pseudopotenciales la pseudofunción de onda y la función de onda de valencia (verdadera) son idénticas en la región fuera del core de radio  $r_c$ . Dentro del core, las pseudofunción de onda difiere de la función de onda verdadera, pero se impone la condición que sus normas sean iguales. Estos pseudopotenciales fueron desarrollados principalmente por Hamann (1979) y luego refinados por Bachelet (1982).

#### 6.3.2. Pseudopotenciales ultrasuaves

En este tipo de pseudopotenciales se remueve la condición de conservación de la norma. Se requiere que las pseudofunciones de onda sean iguales a las funciones de onda de los electrones fuera del core ( $r > r_c$ ), como ocurre con los pseudopotenciales que conservan la norma, pero dentro del core ( $r < r_c$ ), se permite que las pseudofunciones sean tan suaves como sea posible. Aunque esto trae algunas complicaciones dado que las pseudofunciones de onda no estarían normalizadas, reduce enormemente el corte de las ondas planas necesario en los cálculos, ya que se pueden usar grandes valores de  $r_c$  en este

esquema. Estos pseudopotenciales fueron propuestos por Vanderbilt y sus colaboradores (Vanderbilt et al., 1990; Laasonen et al., 1991; Laasonen et al., 1993).



**Figura 6.3. 1.** Esquema del Pseudopotencial.

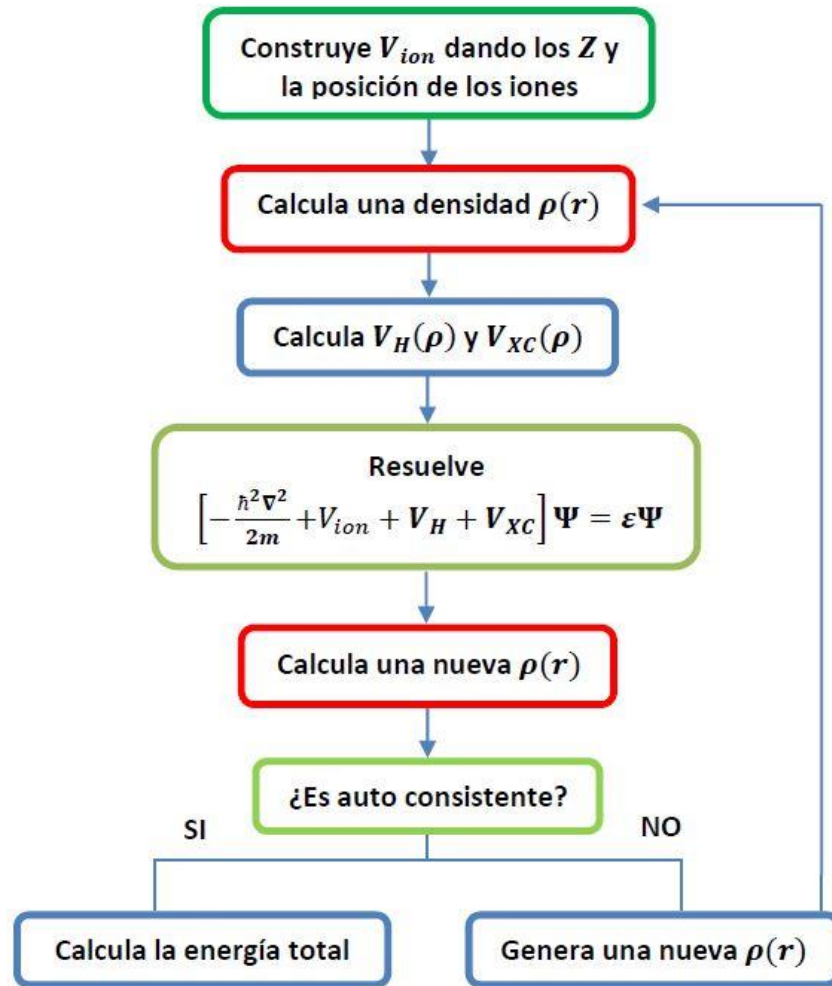
En la anterior imagen se muestra una representación de un potencial iónico, la función de onda de valencia (líneas punteadas azules) y los correspondientes pseudopotencial y pseudofunción de onda (líneas rojas continuas).

#### 6.4. Ciclo de autoconsistencia

Después que se elige la aproximación para el potencial de correlación intercambio, el tipo de pseudopotencial y la parametrización más favorable. En efecto, se procede a realizar el cálculo de las magnitudes de interés, en DFT las ecuaciones de Kohn-Sham se resuelven separadamente sobre una grilla, de puntos de muestreo en la primera zona de Brillouin, esto es el espacio recíproco o de los vectores de onda, y los orbitales resultantes se usan para construir la densidad de carga.

Este proceso consiste en fijar una densidad de carga de ‘prueba’ y resolver una ecuación de valores propios en cada punto de la zona irreducible. Esto implica resolver autoconsistentemente las ecuaciones de Kohn-Sham, puesto que, los estados electrónicos ocupados generan una nueva densidad de carga, la cual, produce el potencial electrónico

que a su vez es usado para construir las ecuaciones. De esta manera, la solución de las ecuaciones de Kohn-Sham se reduce a un problema de valores propios que se resuelve mediante la diagonalización de una matriz hamiltoniana, cuyo tamaño está determinado por el número de ondas base, que se utilizan, para expandir las funciones de onda electrónicas. En la figura 6.4.1 se muestra un diagrama de flujo en el que se indica, de manera general, los pasos de la solución autoconsistente de las ecuaciones de Kohn-Sham.



**Figura 6.4. 1.** Diagrama de flujo del ciclo de autoconsistencia para calcular la energía total.

Este proceso es realizado internamente por el software para la simulación, en nuestro caso se usa el *Quantum-ESPRESSO* (Giannozzi et al., 2009). Por último, este proceso termina cuando la densidad electrónica obtenida, en uno de estos ciclos, no presenta una variación significativa con respecto a la lograda en el ciclo anterior ('convergencia'), con esta última densidad se calcula la energía total (Ortega, 2009).

## 7. Metodología

La metodología que se usó para garantizar el cumplimiento de los objetivos consistió en seguir los siguientes pasos.

**Primero:** Recopilación y revisión de la bibliografía referida al tema de investigación. Esto es, revisión detallada de las monocapas de dióxidos de los metales de transición Mo, Cr, W y V: propiedades y aplicaciones.

**Segundo:** Apropiación de los diferentes métodos de cálculo basados en DFT: Aproximación LDA, GGA y método del pseudopotencial-ondas planas.

**Tercero:** Manejo del software Quantum-ESPRESSO: reconocimiento de las partes básicas que conforman un archivo de entrada para un cálculo con *pw.x*, *bands.x* y *projwfc.x*.

**Cuarto:** Escogencia del tamaño del sistema a estudiar, los parámetros de control y demás condiciones de cálculo.

En efecto, se escoge una celda 1x1x1 para estudiar los sistemas prístinos en el volumen. Y se elige una celda 2x2x1 que nos permite modelar las aleaciones con concentraciones  $x=0, 0.25, 0.5, 0.75$  y 1.

Respecto a los parámetros de control, estos se eligen después de un proceso de optimización (ver anexo B), del cual, se eligió una energía de corte de 816.34 eV (60Ry), una región de vacío de 20Å para garantizar que no existan interacciones entre las capas y una malla de puntos  $k$  de 12x12x1 en las monocapas y para el volumen una malla 16x16x4.

Las integrales sobre la primera zona de Brillouin se resuelven usando el *smearing* de Methfessel-Paxton (1989). Asimismo, para el cálculo de las densidades de estados se usó en *occupations* el método del *smearing* cuando los sistemas mostraron comportamiento metálico y el método del *tetraedro* corregido por Bloechl (1994), si el sistema resultaba semiconductor, este último método muestra mejores resultados para el band gap en la DOS.

Los efectos de las fuerzas de Van der Waals se trataron con la corrección *DFT-D2* de Grimme (2010). Por último, se exigió una convergencia en la energía total menor que  $10^{-4}$  Ry, y en la fuerza de  $10^{-3}$  Ry/bohr.

**Quinto:** Determinación de las propiedades estructurales del VO<sub>2</sub>, CrO<sub>2</sub>, MoO<sub>2</sub> y WO<sub>2</sub> en el volumen y las aleaciones ternarias 2D basadas en dióxidos de metales de transición, en estructura hexagonal  $MT_xV_{1-x}O_2$  (con MT=Cr, Mo y W;  $x=0, 0.25, 0.5, 0.75$  y 1), mediante cálculos de celda variable (*vc-relax*) y cálculos del campo autoconsistente (*scf*).

**Sexto:** Especificación de las propiedades electrónicas y magnéticas de los dióxidos VO<sub>2</sub>, CrO<sub>2</sub>, MoO<sub>2</sub> y WO<sub>2</sub> en el volumen y las aleaciones ternarias 2D basadas en dióxidos de

metales de transición, en estructura hexagonales  $MT_xV_{1-x}O_2$  (con  $MT=Cr, Mo$  y  $W$ ;  $x=0, 0.25, 0.5, 0.75$  y  $1$ ) mediante los diagramas de bandas y densidad de estados.

**Séptimo:** Análisis y discusión de los resultados obtenidos.

**Octavo:** Comparación de los resultados obtenidos con otros resultados en la literatura, ya sean teóricos y/o experimentales.

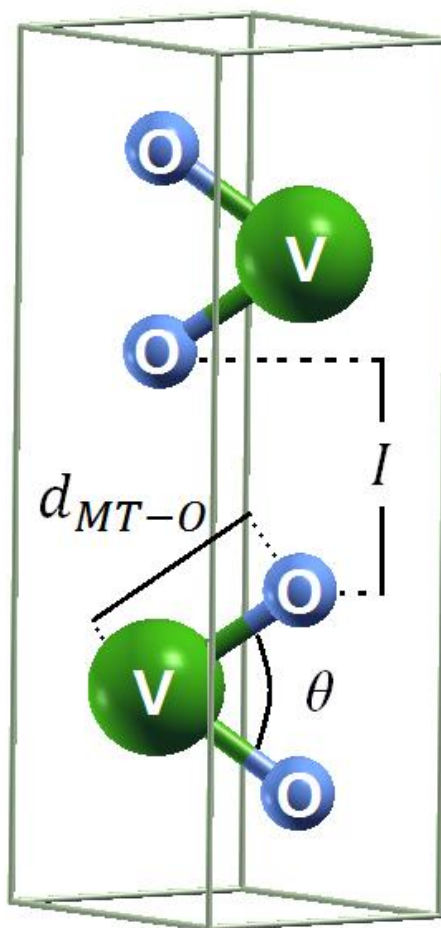
**Noveno:** Escritura, revisión y entrega del trabajo final.



## 8. Análisis de los resultados

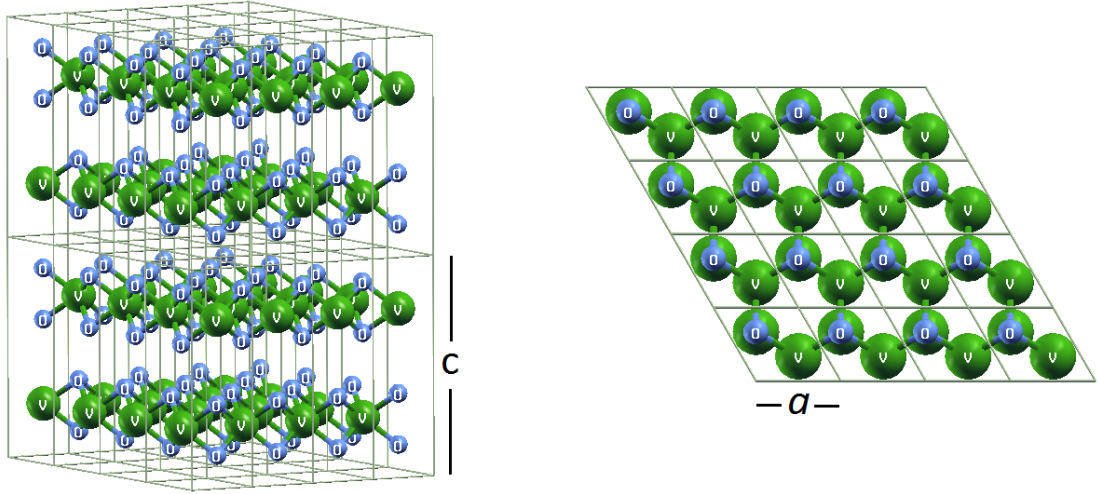
### 8.1. Dióxidos $\text{VO}_2$ , $\text{CrO}_2$ , $\text{MoO}_2$ y $\text{WO}_2$ en el volumen

Hemos analizado los dióxidos de metales de transición  $\text{MTO}_2$  (MT: V, Cr, Mo y W) en el grupo espacial  $\text{P6}_3/\text{mmc}$  siguiendo la notación de Hermann–Mauguin, también denotada estructura 2H. Es de anotar, que se elige esta configuración considerando que de esta fase se pueden exfoliar las monocapas con grupo espacial  $\text{P-6m2}$  (estructura H), las cuales, son el foco principal de esta investigación. A continuación, se muestra una ilustración de la celda convencional del  $\text{VO}_2$ , esta celda posee seis átomos, dos moléculas, cada una de ellas se compone de un vanadio con dos oxígenos, para un total de seis átomos en la celda  $1 \times 1 \times 1$ .



**Figura 8.1. 1.** Celda  $1 \times 1 \times 1$  del  $\text{VO}_2$  en el volumen.

Es de aclarar que los otros dióxidos ( $\text{CrO}_2$ ,  $\text{MoO}_2$  y  $\text{WO}_2$ ) poseen la misma configuración que el  $\text{VO}_2$ . Al repetir la anterior celda por un factor de cuatro en  $xy$ , y de dos en  $z$ , podremos apreciar que esta fase volumétrica se compone de capas apiladas e igualmente espaciadas pero intercaladas, esto es, cada capa posee una inversión en el plano  $xy$  respecto a las capas superior e inferior además tales capas están configuradas siguiendo un patrón hexagonal.



**Figura 8.1. 2.** Celda convencional del  $\text{VO}_2$  repetida 4 veces en  $xy$  y dos veces en  $z$ , a la izquierda se muestra una vista lateral y a la derecha se muestra una vista superior.

### 8.1.1. Resultados estructurales y estabilidad energética en el volumen

Uno de los criterios usados para establecer la estabilidad energética de los sistemas estudiados es la *energía de cohesión*, la cual, según Charles Kittel (2005) se define como ‘La energía requerida para formar átomos neutros separados en su estado electrónico fundamental a partir del sólido a 0K, a 1 atm de presión’. Sin embargo, para poder calcularla y con el ánimo de comparar nuestros resultados se usa la expresión empleada por Ataca et al., (2012), a su vez esta se divide por el número total de átomos en la celda convencional para expresar tal energía por átomo.

$$E_{coh}/\text{átomo} = \frac{n_{MT}E_{Tot}(MT) + n_OE_{Tot}(O) - E_{Tot}(MTO_2)}{n_{Tot}} \quad (8.1)$$

En la ecuación (8.1), el término  $E_{Tot}(MT)$  es la energía total de un átomo de metal aislado y  $n_{MT}$  es el número de átomos de  $MT$  de la monocapa,  $E_{Tot}(O)$  es la energía total de un átomo de oxígeno aislado,  $n_O$  es el número de átomos de  $O$  en la monocapa,  $E_{Tot}(MTO_2)$  es la energía total de la monocapa del dióxido de metal de transición y  $n_{tot}$  es el número total de átomos de la celda convencional del bulk en estudio, para nuestro caso vale seis.

A pesar de lo anterior, la energía de cohesión no es suficiente para establecer si se puede formar un material, por ende, y además, se usa otro criterio más adecuado como es la *energía de formación*, la cual, nos da cuenta de la favorabilidad energética de un material para ser formado a partir de sus constituyentes elementales. Esta energía se obtiene restando las energías de cohesión de los elementos constituyentes en sus fases de equilibrio (volumen, líquido o gas) siguiendo el enfoque usado por Ataca (2012). Sin embargo, también se divide por el número total de átomos de la celda convencional para obtener el promedio por átomo.

$$E_{Form}/\text{átomo} = \frac{E_{coh}(MTO_2) - [n_{MT}E_{coh}(MT) + n_OE_{coh}(O)]}{n_{Tot}} \quad (8.2)$$

El término  $E_{coh}(MTO_2)$  es la energía de cohesión de la monocapa prístina  $MTO_2$ ,  $E_{coh}(MT)$  es la energía de cohesión de un átomo del metal de transición de la monocapa y  $n_{MT}$  es el número de átomos de este tipo en la monocapa,  $E_{coh}(O)$  es la energía de cohesión del oxígeno y  $n_O$  es el número de átomos de este elemento en la monocapa, estas dos últimas energías fueron obtenidas de Kittel (2005). Por último, el término  $n_{Tot}$  es el número total de átomos de celda convencional en el bulk, que en cada caso es de seis átomos.

Con respecto a forma de la ecuación (8.2) se prevé que si obtenemos valores positivos esto indicara que los constituyentes del material prefieren estar en la estructura de interés, dado que, es más favorable energéticamente que si estuviesen separados, esto muestra estabilidad energética. Por el contrario, si los resultados son negativos, el material resultaría metaestable, pero esto no significa que el material no se pueda crecer, solo que implicaría un mayor esfuerzo para formarlo que si fuese estable.

Ahora veamos los resultados estructurales, aquí mostramos las constantes de red  $a(\text{\AA})$ , la distancia intercapa  $I(\text{\AA})$  y  $c(\text{\AA})$ , la distancia Metal-Oxígeno  $d_{MT-O}(\text{\AA})$ , el ángulo entre Oxígeno-Metal-Oxígeno, ángulo O-MT-O,  $\theta(^{\circ})$ , la energía de cohesión por átomo,  $E_{Coh}/\text{átomo}$  (eV), y la energía de formación por átomo,  $E_{Form}/\text{átomo}$  (eV).

**Tabla 8.1. 1.** Resultados estructurales de los sistemas volumétricos VO<sub>2</sub>, CrO<sub>2</sub>, MoO<sub>2</sub> y WO<sub>2</sub>.

<i>Material</i>	<i>Método</i>	<i>a</i> (Å)	<i>I</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>d<sub>MT-O</sub></i> (Å)	<i>θ</i> (°)	<i>E<sub>Coh</sub>/átomo</i> (eV)	<i>E<sub>Form</sub>/átomo</i> (eV)
VO <sub>2</sub>	GGA-PBE	2.74	4.87	9.74	1.94	71.20	5.30	1.79
CrO <sub>2</sub>	GGA-PBE	2.61	4.90	9.80	1.90	74.76	5.24 -	2.14 -
	GGA-PBEsol <sup>a</sup>	2.58	7.19	14.37	-	-		
MoO <sub>2</sub>	GGA-PBE	2.83	4.96	9.92	2.05	73.91	5.84 -	1.83 -
	GGA-PBEsol <sup>a</sup>	2.80	6.07	12.13	-	-		
WO <sub>2</sub>	GGA-PBE	2.82	4.71	9.42	2.46	74.11	6.34 -	1.64 -
	GGA-PBEsol <sup>a</sup>	2.80	6.08	12.15	-	-		

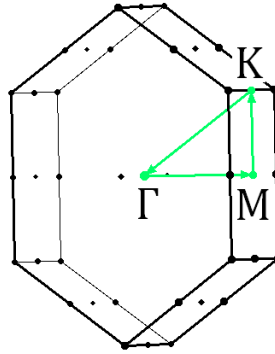
<sup>a</sup>*Javaid et al. 2019*

Con respecto a la energía de cohesión, en los cuatro dióxidos, se exhiben valores positivos de esta, esto indica que los átomos prefieren estar en estas configuraciones que libres. Además, tales valores se encuentran en el rango de entre 5.24 eV hasta los 6.34 eV por átomo, esto resulta en una buena cohesión entre los iones de la celda. Asimismo, los cálculos de la energía de formación también arrojan valores positivos, según la ecuación (8.2), esto se traduce en una favorabilidad energética de esta fase, siendo el dióxido de cromo el más estable con una energía de formación de 2.14 eV/átomo.

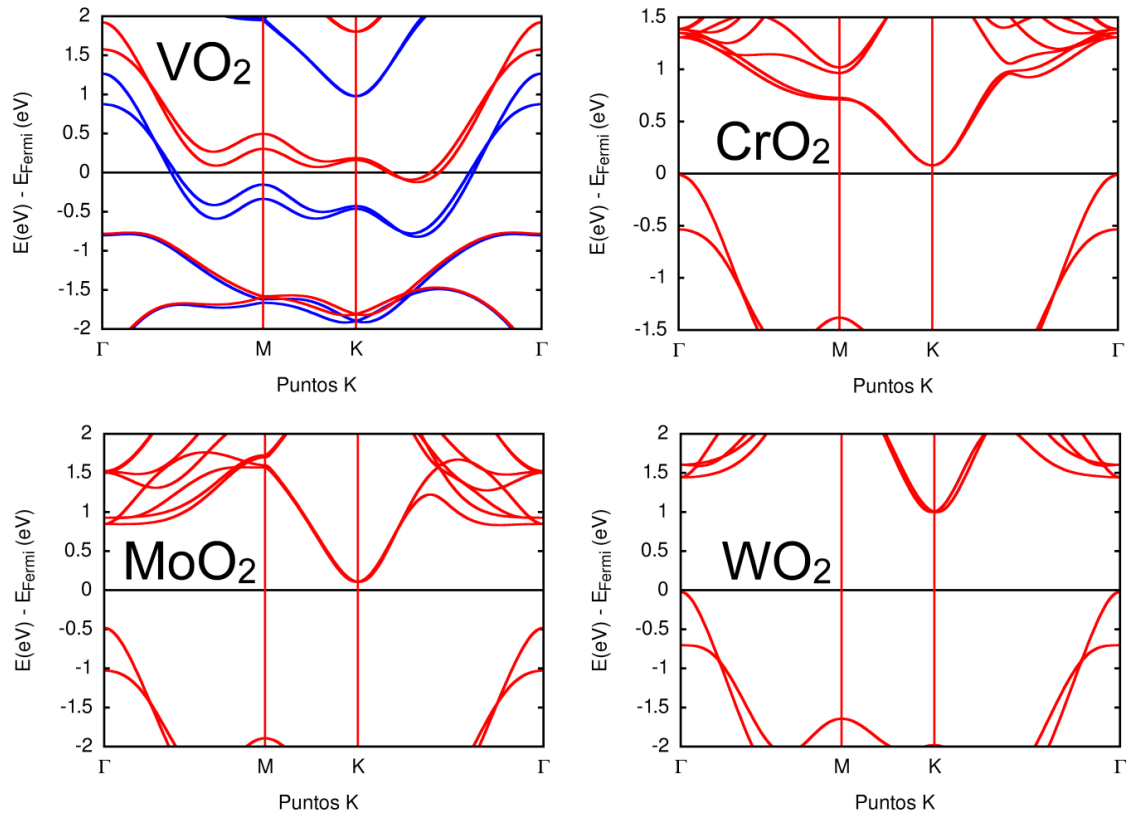
Es de notar que esta fase ha sido poco explorada, hasta el momento no se han reportado datos experimentales. No obstante, hay datos teóricos, por ejemplo hemos comparado con Javaid *et al.*, (2019) quienes usaron la parametrización de PBE revisada para sólidos (PBEsol) para estudiar las propiedades de los dióxidos CrO<sub>2</sub>, MoO<sub>2</sub> y el WO<sub>2</sub>, con respecto a sus resultados, nuestros resultados de la constante en el plano, *a*, se encuentran en muy buen acuerdo. Por el contrario, nuestros resultados para la constante en el eje azimutal, la constante *c* se aleja considerablemente, esto posiblemente es causado por diferencias en las parametrizaciones empleadas.

### 8.1.2. Carácter electrónico en el volumen

El carácter electrónico de los dióxidos en estudio se analiza mediante los diagramas de bandas de energía en función de los puntos k, en todos casos hemos empleado la trayectoria de alta simetría  $\Gamma$ MK $\Gamma$ , en la parte irreducible de la primera zona de Brillouin.



**Figura 8.1. 3.** Trayectoria  $\Gamma$ MK $\Gamma$  empleada para analizar el comportamiento electrónico.



**Figura 8.1. 4.** Diagramas de bandas energéticas en función de los puntos k, de los dióxidos VO<sub>2</sub>, CrO<sub>2</sub>, MoO<sub>2</sub> y el WO<sub>2</sub> en el volumen.

En la anterior figura se muestran las bandas de energía de los dióxidos analizados, para el caso del dióxido de vanadio este presenta un comportamiento metálico debido a la ausencia de una brecha prohibida de energía alrededor del nivel de fermi. Mientras que, en su fase más estable, la fase monoclinica  $P2_1/c$ , el  $VO_2$  muestra un comportamiento semiconductor no magnético, con un band gap de 0.70 eV para temperaturas inferiores a la temperatura critica 340 K (67°C) (Shin et al., 1990).

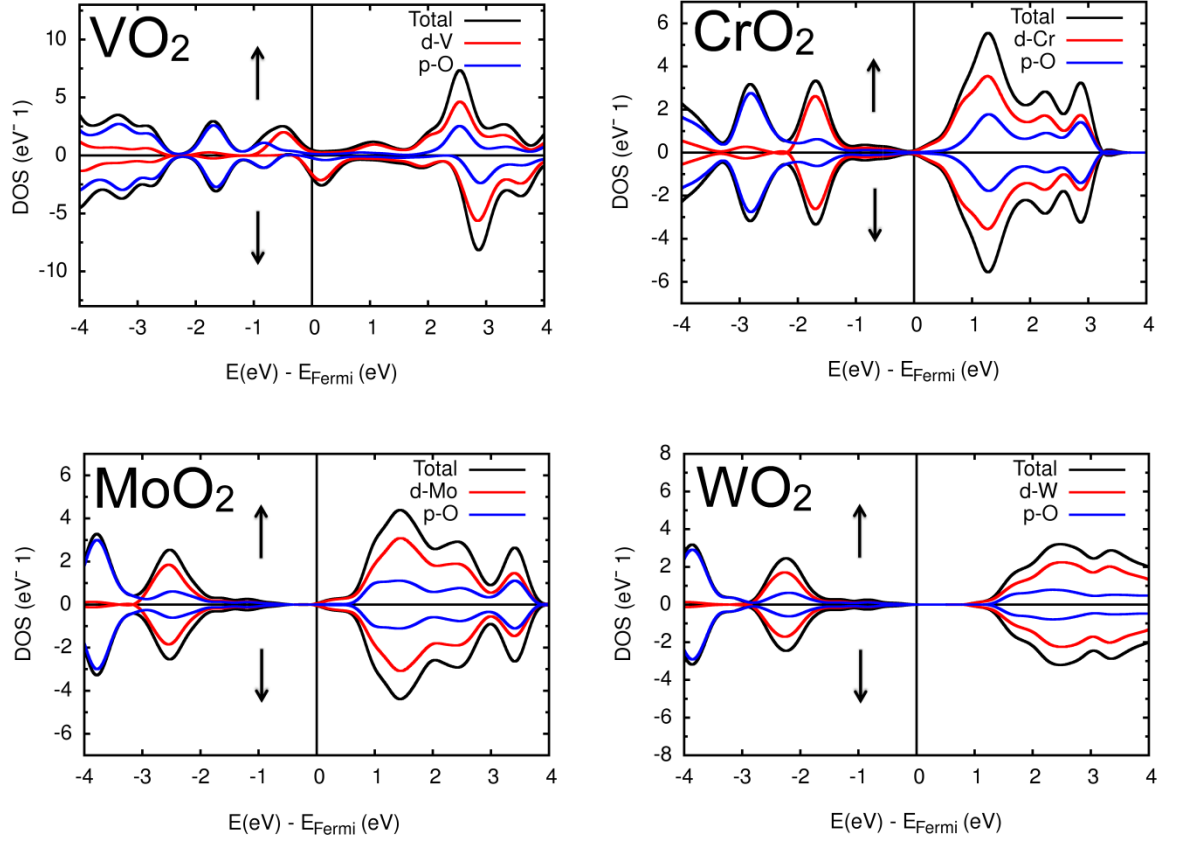
Además del comportamiento metálico, de nuestros resultados, se observa un comportamiento magnético, dado que, los estados de spin ‘arriba’ (líneas de color azul) no están compensados con los estados de espín ‘abajo’ (líneas de color rojo) esta diferencia provoca una magnetización total de  $0.22 \mu_B/\text{átomo}$  para el  $VO_2$  en la fase  $P6_3/mmc$ .

Por el contrario, los dióxidos  $CrO_2$ ,  $MoO_2$  y el  $WO_2$  presentan un carácter semiconductor en la fase de estudio, muy diferente al comportamiento que muestran en sus fases características, tal es el caso del  $CrO_2$  que en la estructura rutilo exhibe un comportamiento metálico y magnético con una magnetización de  $2\mu_B/\text{celda}$  (Anger et al., 2012). Por otra parte, los dióxidos  $MoO_2$  y  $WO_2$ , ambos en estructura monoclinica ( $P2_1/c$  la fase más común de estos), en ella, estos dióxidos muestran un carácter metálico (Dissanayake and Chase 1978; Bolzan et al., 1995).

Tales brechas prohibidas de energías halladas en nuestro estudio son indirectas, dado que, el máximo valor de energía en los estados ocupados no coincide con el mínimo valor de energía de los estados desocupados para un mismo punto  $k$ . En efecto, tales valores de band gaps identificados son 0.09eV, 0.60eV y 1.00 eV para los tres dióxidos  $CrO_2$ ,  $MoO_2$  y el  $WO_2$  respectivamente.

Además, con el ánimo de analizar los orbitales que más contribuyen a las propiedades electrónicas, se usan los diagramas de densidad de estados (DOS). En efecto, la densidad de estados ratifica el comportamiento mostrado en los diagramas de bandas energéticas. No obstante, para el caso del  $VO_2$  podemos evidenciar que los orbitales  $d-V$ , mayoritariamente y los orbitales  $p-O$ , en menor proporción, son los responsables del carácter metálico de

este material, además el comportamiento magnético es causado únicamente por el vanadio, precisamente por su orbital *d*.



**Figura 8.1. 5.** DOS de los dióxidos VO<sub>2</sub>, CrO<sub>2</sub>, MoO<sub>2</sub> y el WO<sub>2</sub> en volumen. Hemos señalado con una flecha que los estados por encima del eje cero-horizontal son los estados de espín ‘arriba’ y los estados de espín ‘abajo’ son los que están por debajo del eje cero-horizontal.

Respecto a los dióxidos CrO<sub>2</sub>, MoO<sub>2</sub> y el WO<sub>2</sub> en los diagramas DOS nuevamente se observa un carácter semiconductor, igual al mostrado en las bandas. Todos los resultados electrónicos más la magnetización total, además de los resultados de otro autor, se consignan en la siguiente tabla.

**Tabla 8.1. 2.** Resultados electrónicos de los dióxidos VO<sub>2</sub>, CrO<sub>2</sub>, MoO<sub>2</sub> y el WO<sub>2</sub> en el volumen.

<b>Material</b>	<b>Método</b>	<b>Band gap (eV)</b>	<b>Magnetización (μ<sub>B</sub>/átomo)</b>
VO <sub>2</sub>	GGA-PBE	Metal	0.22
CrO <sub>2</sub>	GGA-PBE	0.09	NM
	GGA-PBEsol <sup>a</sup>	0.45	NM
MoO <sub>2</sub>	GGA-PBE	0.60	NM
	GGA-PBEsol <sup>a</sup>	0.91	NM
WO <sub>2</sub>	GGA-PBE	1.00	NM
	GGA-PBEsol <sup>a</sup>	0.70	NM

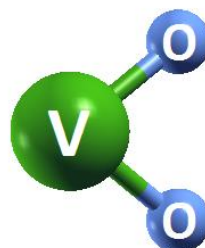
<sup>a</sup>Javaid *et al.* 2019

Al comparar con otro estudio podemos indicar que nuestros hallazgos están en concordancia con el carácter electrónico reportado en la literatura, no obstante, los valores de las brechas prohibidas de energía difieren considerablemente en un 80% para el CrO<sub>2</sub>, un 34% para el MoO<sub>2</sub> y 43% para el WO<sub>2</sub>, respecto a los publicados por Javaid *et al.*, (2019). Lo anterior es comprensible porque el método usado por Javaid (2019) es diferente al empleado en nuestro trabajo, es bien sabido que la GGA de PBE subestima los valores del band gap mientras que la corrección para sólidos, PBEsol, usada por el otro trabajo, calcula mayores valores en las brechas prohibidas de energía.



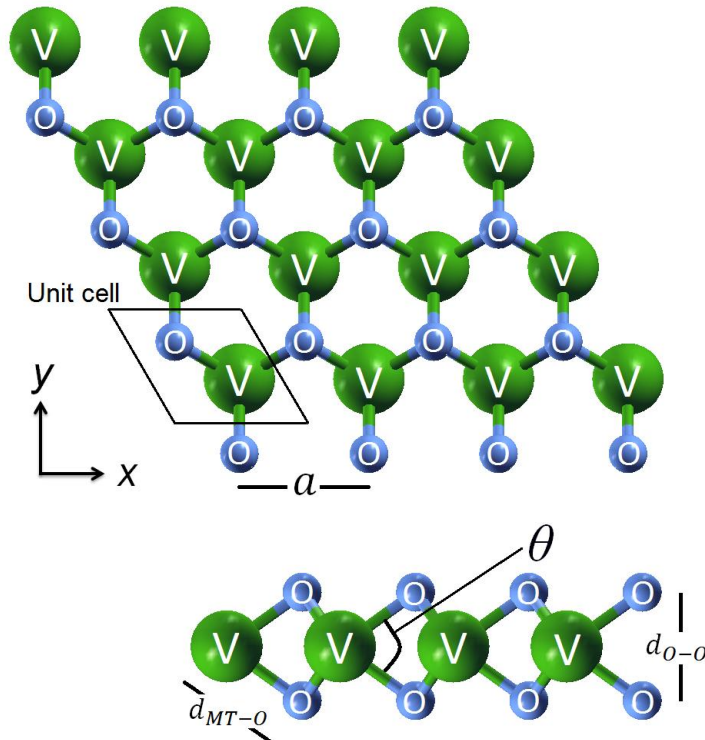
## 8.2. Monocapas prístinas VO<sub>2</sub>, CrO<sub>2</sub>, MoO<sub>2</sub> y WO<sub>2</sub>

En esta investigación, se consideraron monocapas en estructura tipo H, grupo espacial  $P\bar{6}m2$  (#187) de la notación internacional de cristalografía y su ilustración es la que se muestra en la figura 8.1. 6.



**Figura 8.1. 6.** Celda 1x1 de la monocapa de dióxido de VO<sub>2</sub>.

Esta celda convencional se compone de un átomo de metal de transición enlazado con dos oxígenos, como modelo hemos tomado el VO<sub>2</sub>, sin embargo, las demás monocapas CrO<sub>2</sub>, MoO<sub>2</sub> y WO<sub>2</sub> poseen una estructura idéntica al dióxido de vanadio. Al reproducir esta celda en el plano  $xy$ , por ejemplo cuatro veces en ambas direcciones, podemos apreciar que esta estructura sigue un patrón hexagonal.



**Figura 8.1. 7.** Monocapa de VO<sub>2</sub> vista superior (arriba) y vista lateral (abajo).

### 8.2.1. Resultados estructurales y estabilidad energética monocapas prístinas

En esta parte se muestran los resultados estructurales de las monocapas prístinas VO<sub>2</sub>, CrO<sub>2</sub>, MoO<sub>2</sub> y WO<sub>2</sub>, como la constante de red  $a(\text{\AA})$ , la distancia Oxígeno-Oxígeno o espesor de la monocapa  $d_{O-O}(\text{\AA})$ , la distancia Metal-Oxígeno  $d_{MT-O}(\text{\AA})$ , el ángulo entre Oxígeno-Metal-Oxígeno, ángulo  $O-MT-O$ ,  $\theta(^{\circ})$ . Asimismo, se analiza la estabilidad energética por medio del cálculo de la energía de cohesión por átomo,  $E_{Coh}/\text{átomo}$ , y la energía de formación por átomo,  $E_{Form}/\text{átomo}$ , de cada monocapa.

Además, se determina la energía de exfoliación por átomo de cada monocapa,  $E_{Exf}/\text{átomo}$ , esta se define como “la energía necesaria para desprender la capa superior de la superficie de un material en el volumen” (Jun et al., 2018). En efecto, en este trabajo se usa el método propuesto por Jun (2018), el cual consiste en la diferencia entre la energía del estado fundamental (por capa) del volumen y la de una capa aislada.

$$E_{Exf} = \frac{E_{tot}(\text{monocapa}) - E_{tot/capa}(\text{volumen})}{A_0} \quad (8.3)$$

En la ecuación (8.3), el término  $E_{tot}(\text{monocapa})$  es la energía total de una monocapa,  $E_{tot/capa}(\text{volumen})$  es la energía total por capas del volumen, y  $A_0$  es el área de la superficie en el plano  $xy$  de la celda en el volumen, cuando esta está en equilibrio. Este método implica un costo computacional menor que el método del Slab periódico pero es igualmente riguroso y confiable para hallar tal energía.

**Tabla 8.2. 1.** Resultados estructurales de las monocapas prístinas

Monocapa	Método	$a(\text{\AA})$	$d_{O-O}$ ( $\text{\AA}$ )	$d_{MT-O}$ ( $\text{\AA}$ )	Ángulo $\theta(^{\circ})$	$E_{Coh}/\text{átomo}$ (eV)	$E_{Form}/\text{átomo}$ (eV)	$E_{Exf}$ (meV/ $\text{\AA}^2$ )
VO <sub>2</sub>	GGA-PBE	2.74	2.27	1.95	71.29	5.26	1.76	14.07
	LDA <sup>a</sup>	2.70	2.24	1.92	71.34	7.21	3.71	-
CrO <sub>2</sub>	GGA-PBE	2.62	2.31	1.90	74.77	5.20	2.10	16.18
	LDA <sup>a</sup>	2.58	2.29	1.88	75.21	6.52	3.42	-
	GGA-PBE <sup>b</sup>	2.63	2.34	-	-	-	-	-
MoO <sub>2</sub>	GGA-PBE	2.84	2.47	2.05	74.05	5.79	1.78	19.24
	LDA <sup>a</sup>	2.78	2.43	2.00	73.92	7.55	3.54	-
	GGA-PBE <sup>b</sup>	2.82	2.45	-	-	-	-	-
WO <sub>2</sub>	GGA-PBE	2.82	2.48	2.05	74.54	6.20	1.50	54.17
	LDA <sup>a</sup>	2.80	2.45	2.03	74.12	8.17	3.47	-
	GGA-PBE <sup>b</sup>	2.83	2.48	-	-	-	-	-
Grafeno	GGA-PBE	2.46	-	-	-	-	-	21.56
	GGA-PBE <sup>c</sup>	-	-	-	-	-	-	21.00

<sup>a</sup>Ataca et al., 2012; <sup>b</sup>Rasmussen and Thygesen. 2015, <sup>c</sup>Jung et al., 2018

Cuando se comparan los valores de las constantes reticulares de las monocapas con su contraparte respectiva en el volumen, encontramos que están muy cerca, siendo la discrepancia máxima de  $\sim 0.38\%$  para la monocapa  $\text{CrO}_2$ . Del mismo modo, las distancias calculadas  $d_{\text{MT-O}}$  de las monocapas también están muy cerca de la del volumen, siendo la discrepancia máxima de  $\sim 0.51\%$  para el  $\text{VO}_2$ . Finalmente, los valores del ángulo entre O-MT-O, en las monocapas, están muy cerca de los valores en el volumen, la discrepancia máxima es de  $\sim 0.58\%$  para  $\text{WO}_2$ .

Asimismo se compararon estos resultados con otros autores, tal es el caso de Ataca et al., (2012), el cual emplea LDA. Respecto a este autor nuestros resultados se alejan a lo sumo un  $2.2\%$  en la constante de red, esto en el  $\text{MoO}_2$ . En los otros parámetros la diferencia no llega al  $2\%$ , respecto a las energías de cohesión la máxima diferencia se da para el  $\text{VO}_2$  con un  $27\%$ . Y en cuanto a la energía de formación se da una diferencia mayor, con un máximo de  $57\%$ , para la energía de formación del  $\text{WO}_2$ . También se compara con Rasmussen et al., (2015) quienes usaron GGA de PBE, nuestros valores para la constante de red se alejan menos del  $1\%$ , y la máxima variación se da para el espesor de la monocapa de  $\text{CrO}_2$  con un  $1.3\%$ .

Con respecto a los valores de la energía de cohesión, aquí mostramos la energía de cohesión por átomo, todas las monocapas exhiben valores positivos para esta, en el rango de los  $5.20 \text{ eV}$  hasta los  $6.20 \text{ eV}$ , esto nos indica que los iones están fuertemente cohesionados en la estructura. No obstante, la energía de cohesión no es suficiente para establecer la estabilidad energética de estos materiales, por eso analizamos la energía de formación y de acuerdo con los valores mostrados en la anterior tabla, se obtuvieron energías de formación por átomo entre  $1.50 \text{ eV}$  hasta  $2.10 \text{ eV}$ , esto nos indica una favorabilidad energética para estos materiales, siendo la monocapa de  $\text{CrO}_2$  la más favorable.

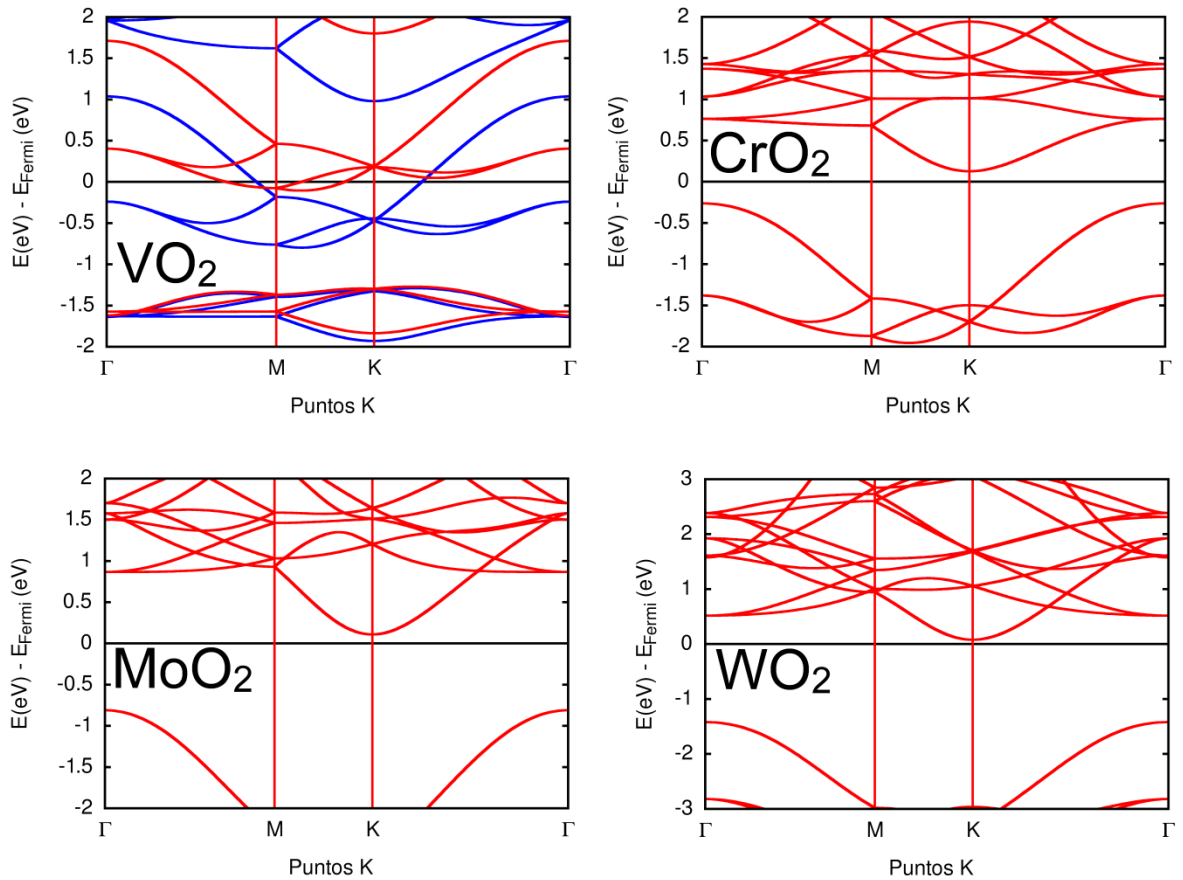
Al final, en la última columna de la tabla 8.2.1, se muestra la energía de exfoliación por área, la cual, es un criterio muy importante para predecir que materiales bidimensionales se pueden separar del volumen con mayor facilidad/dificultad como una guía para sintetizar las monocapas mediante exfoliación mecánica. Con base a nuestros resultados y comparando con el grafeno, para el cual también hicimos el cálculo, vemos que las monocapas  $\text{VO}_2$ ,  $\text{CrO}_2$  y  $\text{MoO}_2$  poseen energías del mismo orden que el grafeno y pueden ser exfoliadas con un esfuerzo similar.

No obstante, la monocapa  $\text{WO}_2$  necesita más del doble de energía para ser exfoliada, esto posiblemente es causado porque el dióxido de tungsteno presenta la menor distancia intercapa de los cuatro dióxidos. Por lo cual existirá una mayor atracción entre las capas que lo componen en el volumen, estructura 2H.

Por último, también, hemos comparado la energía de exfoliación calculada para el grafeno con la que reporta el autor del método empleado en este trabajo y hemos obtenido un resultado bastante cercano, que solo se aleja un 2.7% respecto a Jung et al., 2018.

### 8.2.2. Carácter electrónico de las monocapas prístinas

Por último, analizamos el carácter electrónico de estas monocapas mediante el análisis de los diagramas de bandas de energía y densidad de estados DOS. Respecto a los diagramas de bandas se sigue usando la trayectoria de alta simetría  $\Gamma$ MK $\Gamma$  en la primera zona de Brillouin.

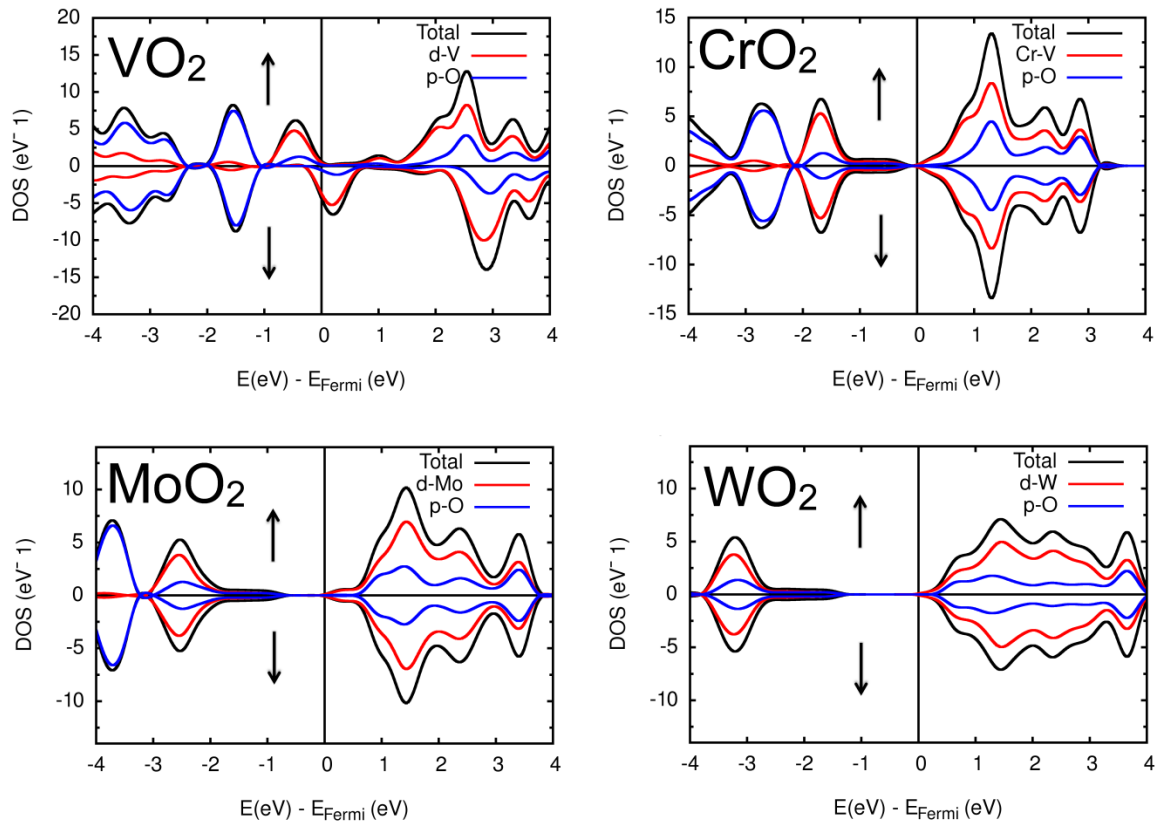


**Figura 8.2 1.** Diagramas de bandas de las monocapas prístinas.

En los anteriores gráficos, de bandas energéticas se superponen los estados de espín “arriba” (líneas de color azul) con los estados de espín “abajo” (líneas de color rojo) de las cuatro monocapas prístinas estudiadas. En efecto, se determina que el VO<sub>2</sub> posee un carácter metálico porque este material no posee brecha prohibida de energía alrededor del nivel de Fermi, además tiene propiedades magnéticas, dado que, los estados de espín

“arriba” con los estados de espín “abajo” no se compensan, lo que implica un desapareamiento de electrones débilmente ligados al núcleo.

Para el caso del  $\text{CrO}_2$ ,  $\text{MoO}_2$  y  $\text{WO}_2$  los estados de espín “abajo” son simétricos respecto a los estados de espín “arriba” lo que indica que estos materiales no son magnéticos. Por lo cual solo se visualiza un estado de espín. También se evidencia una brecha prohibida de energía o band gap, en estas monocapas, de 0.39 eV, 0.91eV y 1.50eV respectivamente. Tal brecha prohibida de energía es indirecta en los tres casos, debido a que, el orbital molecular más alto ocupado y el orbital molecular más bajo vacío (HOMO y LUMO por sus siglas en inglés) no coinciden para el mismo punto K en la trayectoria  $\Gamma\text{MK}\Gamma$  de la PZB.



**Figura 8.2 2.** Diagramas DOS de las monocapas prístinas

En los diagramas de densidad de estados también se muestra un comportamiento magnético y metálico para el  $\text{VO}_2$ , siendo los orbitales  $2p$  del Oxígeno y los  $3d$  del Vanadio los principales contribuyentes a tal carácter. Asimismo, se ratifica el comportamiento semiconductor de las monocapas  $\text{CrO}_2$ ,  $\text{MoO}_2$  y  $\text{WO}_2$ . En resumen, los anteriores resultados electrónicos y la magnetización de las monocapas prístinas se condensan en la siguiente tabla.

**Tabla 8.2. 2.** Resultados electrónicos de las monocapas prístinas

<i>Monocapa</i>	<i>Método</i>	<i>Band gap (eV)</i>	<i>Magnetización (<math>\mu_B/\text{átomo}</math>)</i>
VO <sub>2</sub>	GGA-PBE	Metal	0.22
	LDA <sup>a</sup>	Metal	0.17
CrO <sub>2</sub>	GGA-PBE	0.39	NM
	LDA <sup>a</sup>	0.50	NM
	LDA <sup>b</sup>	0.43	NM
MoO <sub>2</sub>	GGA-PBE	0.91	NM
	LDA <sup>a</sup>	0.97	NM
	LDA <sup>b</sup>	0.91	NM
WO <sub>2</sub>	GGA-PBE	1.50	NM
	LDA <sup>a</sup>	1.37	NM
	LDA <sup>b</sup>	1.32	NM

<sup>a</sup>Ataca et al. 2012; <sup>b</sup>Rasmussen and Thygesen. 2015

En la anterior tabla se muestran los valores de la brecha prohibida de energía, de las monocapas prístinas, en todos los casos estas presentan un band gap indirecto.

El aumento en la banda prohibida de energía, al pasar del bulk a monocapa, específicamente un 333% en el CrO<sub>2</sub>, 52% en el MoO<sub>2</sub> y 50% en el WO<sub>2</sub>. Es un efecto causado por el confinamiento cuántico que se establece en las monocapas. Dado que, los portadores de carga quedan restringidos a moverse en un espesor muy pequeño, el cual, es del orden de su longitud de onda de Broglie. En efecto, nuestros resultados son consistentes con otros estudios en los que las brechas prohibidas de energía aumentan al pasar del bulk a monocapas (Kuc et al., 2011; Huang et al., 2014).

### 8.3. Aleaciones 2D MT<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> con MT: Cr, Mo y W; $x$ : 0.25, 0.50 y 0.75

#### 8.3.1. Resultados estructurales de las aleaciones

A continuación mostramos los resultados estructurales de las aleaciones ternarias basadas en dióxidos de metales de transición, como la constante de red  $a(\text{\AA})$ , la distancia Oxígeno-Oxígeno  $d_{O-O}(\text{\AA})$ , la distancia de enlace Metal-Oxígeno  $d_{MT-O}(\text{\AA})$ , el ángulo entre Oxígeno-Metal-Oxígeno, ángulo O-MT-O  $\theta(^{\circ})$ . Además, se analiza la estabilidad energética por medio del cálculo de la energía de cohesión por átomo,  $E_{\text{Coh}}/\text{átomo}$ , y la energía de formación por átomo,  $E_{\text{Form}}/\text{átomo}$ , para cada aleación.

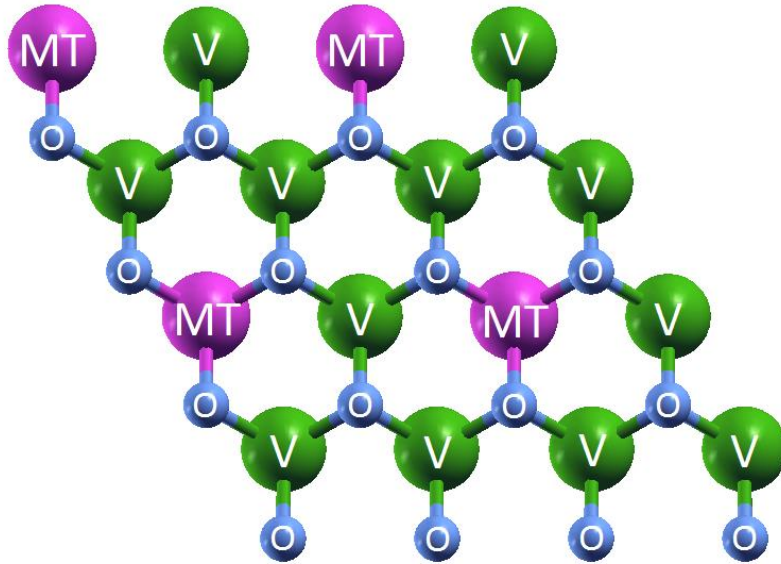
Para el cálculo de la energía de cohesión por átomo se empleó, en esencia, la ecuación (8. 1), en las aleaciones también se trabajó con doce átomos en la celda convencional.

$$E_{coh}/\text{átomo} = \frac{n_V E_{Tot}(V) + n_{MT} E_{Tot}(MT) + n_O E_{Tot}(O) - E_{Tot}(MT_x V_{1-x} O_2)}{n_{Tot}} \quad (8.1)$$

Mientras que para el cálculo de la energía de formación, por átomo, se tiene en cuenta las proporciones de los constituyentes, es este caso son las monocapas prístinas. Par ello, se usa la siguiente expresión, la cual es ampliamente usada en aleaciones (Manchanda and Skomski, 2016; Andriambelaza et al., 2018).

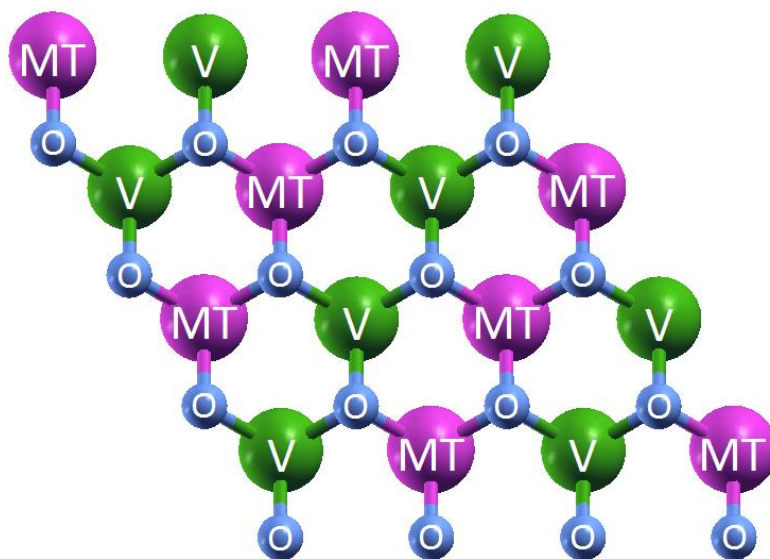
$$E_{Form}/\text{átomo} = \frac{E_{coh}(MT_x V_{1-x} O_2) - [(1 - x)E_{coh}(VO_2) + xE_{coh}(MTO_2)]}{n_{tot}} \quad (8.4)$$

El término  $E_{coh}(MT_x V_{1-x} O_2)$  es la energía de cohesión de la aleación,  $E_{coh}(VO_2)$  es la energía de cohesión de la monocapa  $VO_2$ ,  $E_{coh}(MTO_2)$  es la energía de cohesión de la otra monocapa de  $MTO_2$  (MT: Cr, V y W). Por último,  $x$  y  $(1 - x)$  es el aporte de cada monocapa prístina a la aleación y  $n_{tot}$  es el número de átomos por celda, cuyo valor es doce. Es necesario recalcar que la ecuación (8. 4) es compatible con la ecuación (8. 2), que se usó para los sistemas prístinos, por lo cual, si obtenemos valores positivos significa que los constituyentes del material prefieren estar como una aleación, dado que, es más favorable energéticamente que en su forma prístina. Por el contrario, si los valores son negativos, la aleación resultaría metaestable, eso significaría que hay que suministrarle energía al sistema para formarlo.

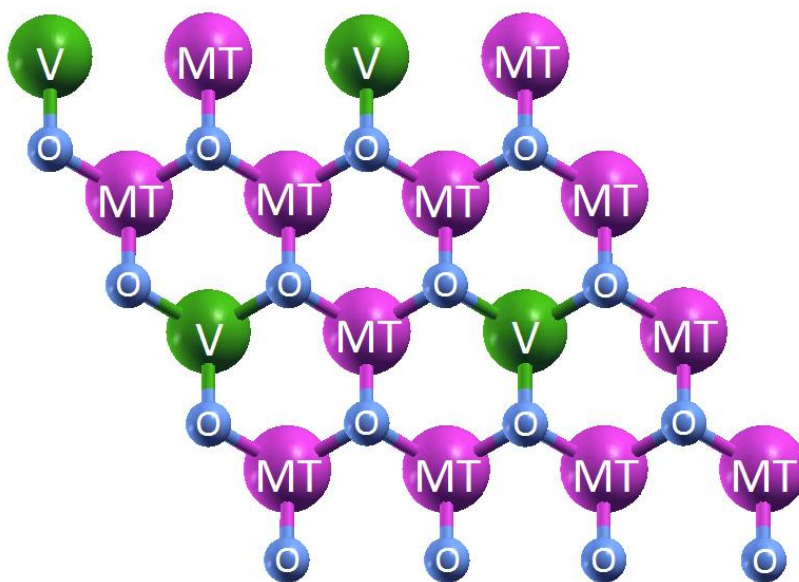


**Figura 8.3. 1.** Aleaciones  $MT_{0.25}V_{0.75}O_2$  con MT=Cr, Mo y W.





**Figura 8.3. 2.** Aleaciones  $\text{MT}_{0.50}\text{V}_{0.50}\text{O}_2$  con  $\text{MT}=\text{Cr}$ ,  $\text{Mo}$  y  $\text{W}$ .



**Figura 8.3. 3.** Aleaciones  $\text{MT}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_2$  con  $\text{MT}=\text{Cr}$ ,  $\text{Mo}$  y  $\text{W}$ .



**Tabla 8.3. 1.** Resultados estructurales de las aleaciones  $MT_xV_{1-x}O_2$ , MT: Cr, Mo y W; con  $x$ : 0.25, 0.50 y 0.75.

<i>Aleación</i>	$a(\text{\AA})$	$a/2(\text{\AA})$	$d_{O-O}(\text{\AA})$	$d_{MT-O}(\text{\AA})$	$\theta(^{\circ})$	$E_{coh}/\text{átomo}$ (eV)	$E_{form}/\text{átomo}$ (meV)
$Cr_{0.25}V_{0.75}O_2$	5.43	2.72	2.26 – 2.28	1.93 – 1.94	72.34 – 74.29	5.24	-2.59
$Mo_{0.25}V_{0.75}O_2$	5.54	2.77	2.26 – 2.30	1.94 – 2.01	69.90 – 71.98	5.38	-9.67
$W_{0.25}V_{0.75}O_2$	5.54	2.77	2.27 – 2.31	1.94 – 1.99	70.79 – 71.45	5.50	2.58
$Cr_{0.50}V_{0.50}O_2$	5.37	2.69	2.25 – 2.27	1.91 – 1.94	71.80 – 72.66	5.24	7.17
$Mo_{0.50}V_{0.50}O_2$	5.60	2.80	2.30 – 2.37	1.96 – 2.03	71.54 – 72.03	5.53	0.66
$W_{0.50}V_{0.50}O_2$	5.58	2.79	2.31 – 2.37	1.97 – 2.02	71.14 – 71.85	5.75	16.77
$Cr_{0.75}V_{0.25}O_2$	5.30	2.65	2.27 – 2.28	1.90 – 1.92	72.80 – 73.74	5.23	15.51
$Mo_{0.75}V_{0.25}O_2$	5.64	2.82	2.37 – 2.45	1.98 – 2.04	71.48 – 73.82	5.67	12.39
$W_{0.75}V_{0.25}O_2$	5.62	2.81	2.39 – 2.45	2.00 – 2.04	72.48 – 73.51	5.99	24.56

En la tabla 8.3.1 se presentan los valores estructurales optimizados para las aleaciones  $MT_xV_{1-x}O_2$  (MT=Cr, Mo y W;  $x = 0.25, 0.50$  y  $0.75$ ). La constante de red, en el plano  $xy$ , es aproximadamente el doble que la obtenida para las monocapas prístinas ( $x = 0$  y  $1$ ), debido a que, la celda convencional de las aleaciones involucra a dos dióxidos de metal de transición (supercelda  $2 \times 2$ ). Por lo cual, se compara el valor medio de estas constantes de red, para las cinco concentraciones, siendo los extremos los valores de las monocapas prístinas constituyentes, y ajustamos con la ley de Vegard (Vegard, 1921). Tal ley es una regla empírica, que a temperatura constante, relaciona de forma lineal las constantes de red de una aleación respecto a sus elementos constituyentes (Denton and Ashcroft, 1991). En este trabajo hemos empleado la siguiente expresión para aplicar la ley.

$$a_{aleación} = xa_{MTO_2} + (1 - x)a_{VO_2} \quad (8.5)$$

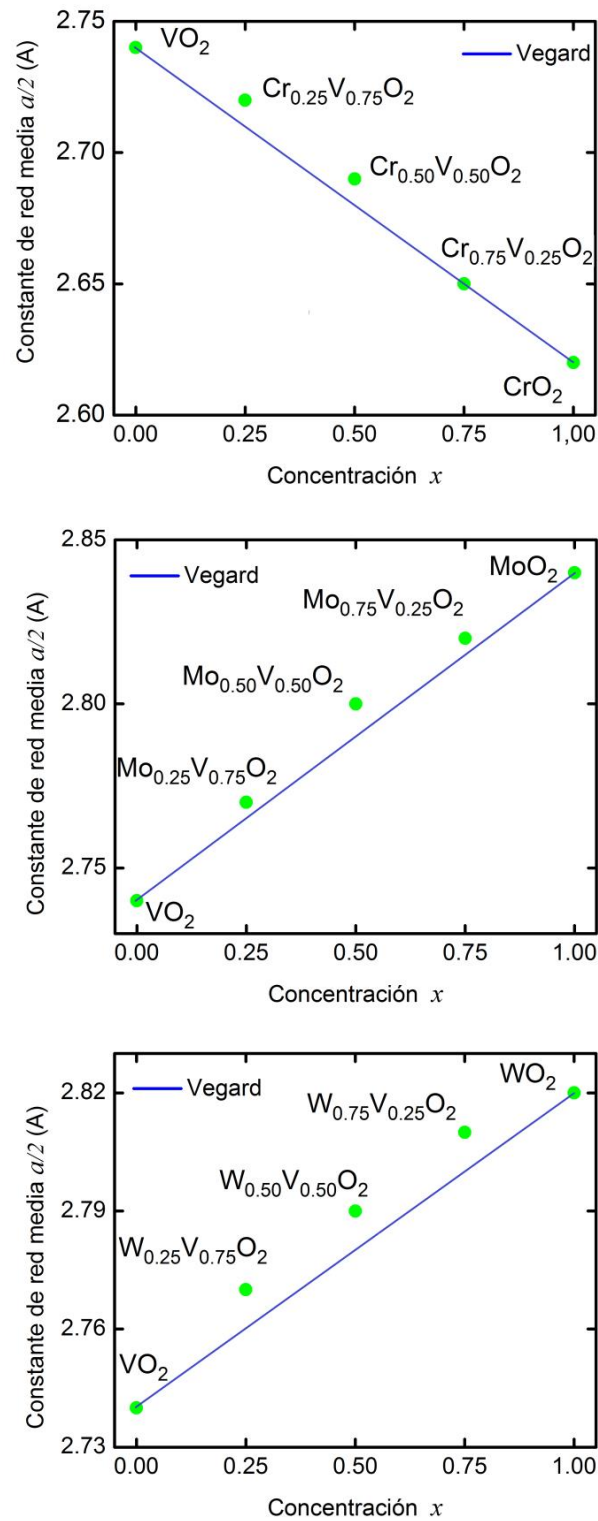
Donde  $a_{aleación}$  es la constante de red de la aleación,  $a_{MTO_2}$  es la constante de red del dióxido del metal de transición ( $CrO_2$ ,  $MoO_2$  y  $WO_2$ ),  $a_{VO_2}$  es la constante de red del dióxido de vanadio y  $x$  es la concentración de cada monocapa prístina en la aleación.

La variación mayor de los resultados respecto al valor que se esperaría con Vegard es de 0.37% esto sugiere que los resultados se encuentran en muy buen acuerdo con esta ley, es de apuntar que, las variaciones menores se dieron para la aleación  $Cr_xV_{1-x}O_2$ , dado que, los átomos de cromo y vanadio poseen radios atómicos muy similares. Precisamente, el radio del vanadio, según cálculos, es  $1.71 \text{\AA}$ , ligeramente mayor que el calculado para el cromo, que es de  $1.66 \text{\AA}$ , por esa diferencia la pendiente del ajuste con Vegard resulta negativa. Caso contrario a las otras aleaciones donde los radios, calculados, del Mo ( $1.90 \text{\AA}$ ) y W

(1.93 Å) (Clementi et al., 1967) son mayores que el del vanadio, resultando en una pendiente positiva del ajuste con Vegard. Por último, los respectivos coeficientes de determinación obtenidos del ajuste son 0.985 para el  $\text{Cr}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ , 0.985 para el  $\text{Mo}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$  y 0.961 para el  $\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ , estos valores son muy cercanos a la unidad y reafirma que estas aleaciones siguen tal ley.

Por otra parte, la introducción de un metal diferente en la matriz  $\text{VO}_2$  ocasionó una ligera distorsión en su estructura, tal es el caso de las distancias oxígeno-oxígeno y metal-oxígeno, en las cuales, hubo una deformación máxima de un 3.6% en estas longitudes, y un 3% en el ángulo O-MT-O para las concentraciones  $x=0.25$  y  $0.50$ . Mientras que, para  $x=0.75$  la distorsión máxima fue de 3.4% en las longitudes y de un 3.3% en el ángulo O-MT-O que muestra que la estructura se afectó mínimamente.

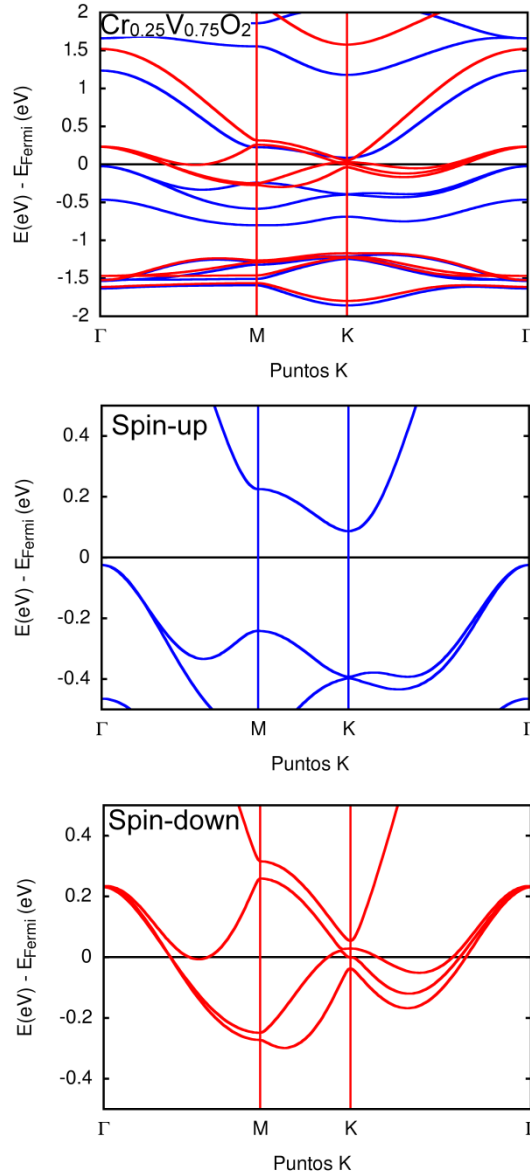
Respecto a la estabilidad energética, los valores obtenidos de la energía de cohesión por átomo, según la ecuación (8.1), son positivos y están comprendidos entre 5.23 eV y 5.75 eV, por ello, podemos asegurar que existe una fuerte cohesión entre los átomos de cada una de las aleaciones estudiadas. En cuanto a las energías de formación, calculadas con la ecuación (8. 4), la aleación  $\text{W}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_2$  es la que presenta la mayor favorabilidad energética, esta posee, según nuestros cálculos, una energía de formación por átomo de 24.56 meV. Mientras que las aleaciones  $\text{Cr}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{O}_2$  y  $\text{Mo}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{O}_2$  arrojaron valores de -2.59 meV y -9.67 meV respectivamente, lo que indica que estas aleaciones son metaestables energéticamente.



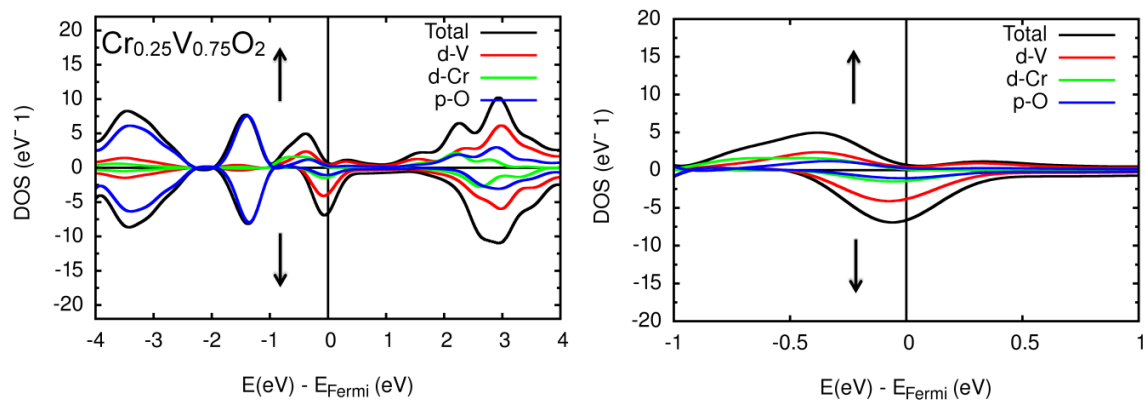
**Figura 8.3. 4.** Comparación de los valores medios de las constantes de red, de las aleaciones,  $\text{MT}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$  respecto a la ley de Vegard.

### 8.3.2. Carácter electrónico de las aleaciones

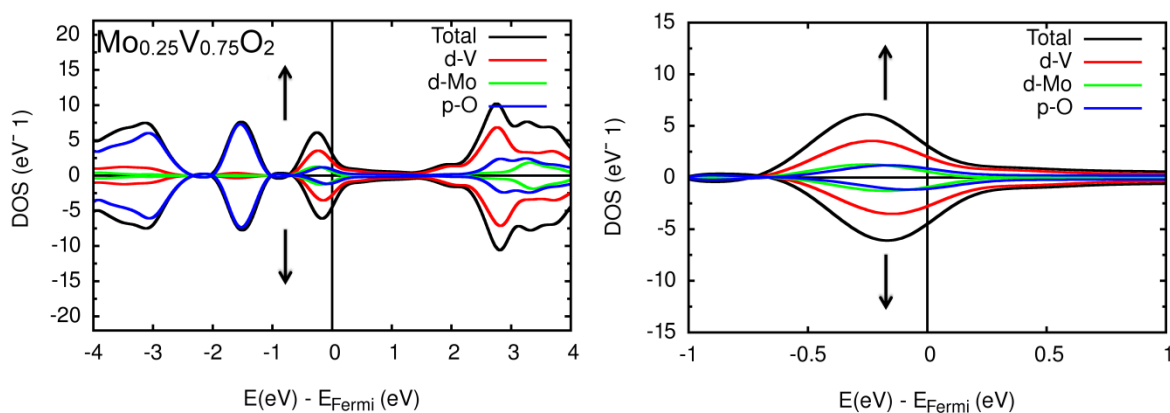
Consideremos ahora el carácter electrónico, el cual, se determina con ayuda de los gráficos de bandas de energía y los gráficos de densidad de estados. En efecto, empecemos por las aleaciones con  $x=0.25$ , en particular por el  $\text{Cr}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{O}_2$ .



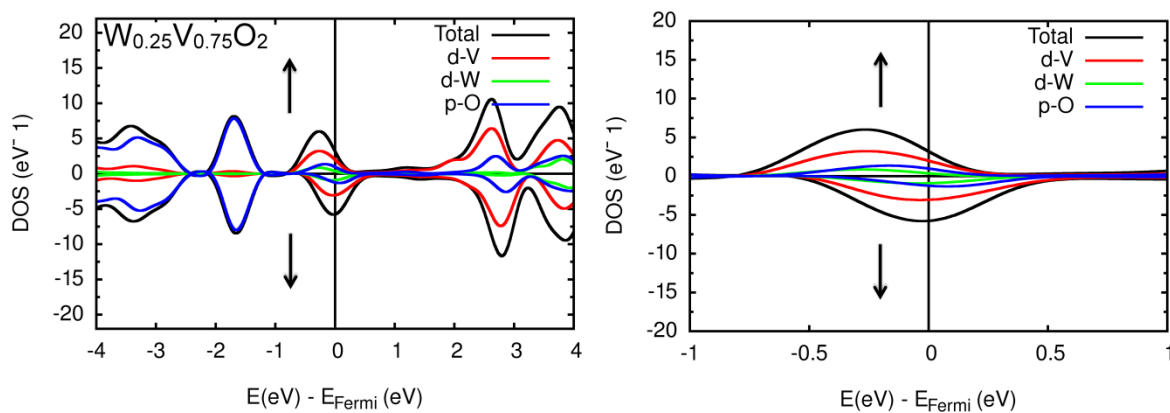
**Figura 8.3. 5.** Diagrama de bandas de energía total, espín ‘up’ y espín ‘down’ del  $\text{Cr}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{O}_2$ .



**Figura 8.3. 6.** DOS del  $\text{Cr}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{O}_2$ .

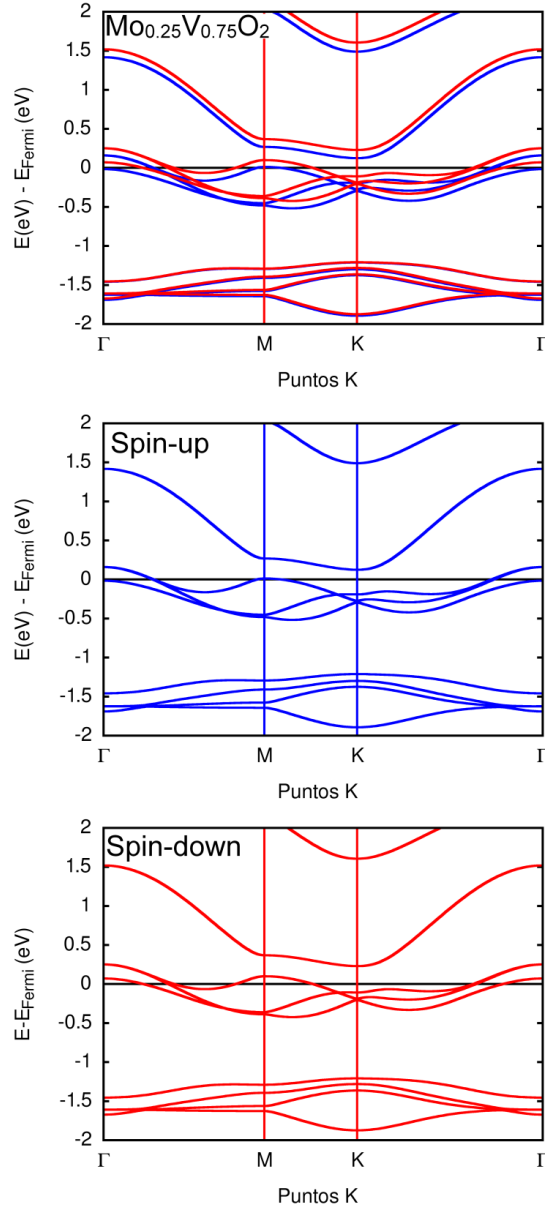


**Figura 8.3. 7.** DOS del  $\text{Mo}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{O}_2$ .

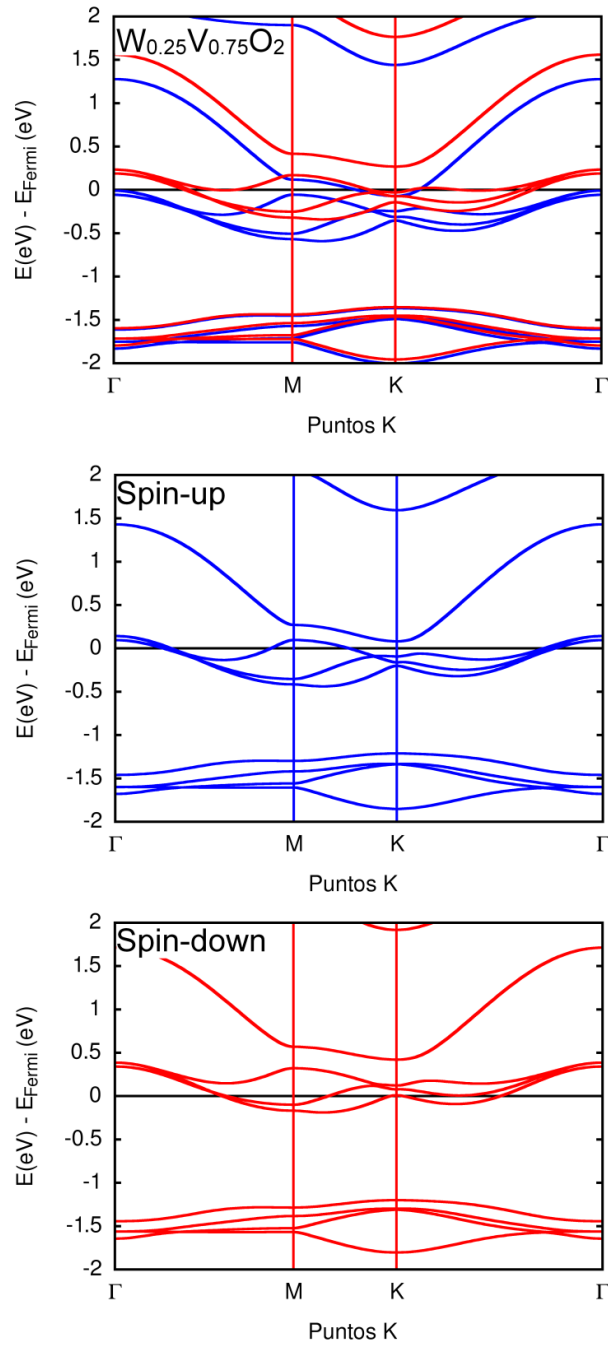


**Figura 8.3. 8.** DOS del  $\text{W}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{O}_2$ .

La monocapa  $\text{Cr}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{O}_2$  exhibe un comportamiento semimetálico o *half-metal*, con propiedad semiconductor en el estado de espín ‘up’ con 0.11eV de brecha prohibida de energía y muestra carácter metálico para el estado de espín ‘down’. Con base a la densidad de estados, identificamos que los orbitales que contribuyen al carácter conductor son los  $d$ -V, y con menor incidencia los  $d$ -V y  $p$ -O, además, estos tres orbitales presentan hibridación en el rango de energías de -0.5 hasta 0.5eV. Por último, esta monocapa posee una magnetización total de  $0.08 \mu_B/\text{átomo}$ .



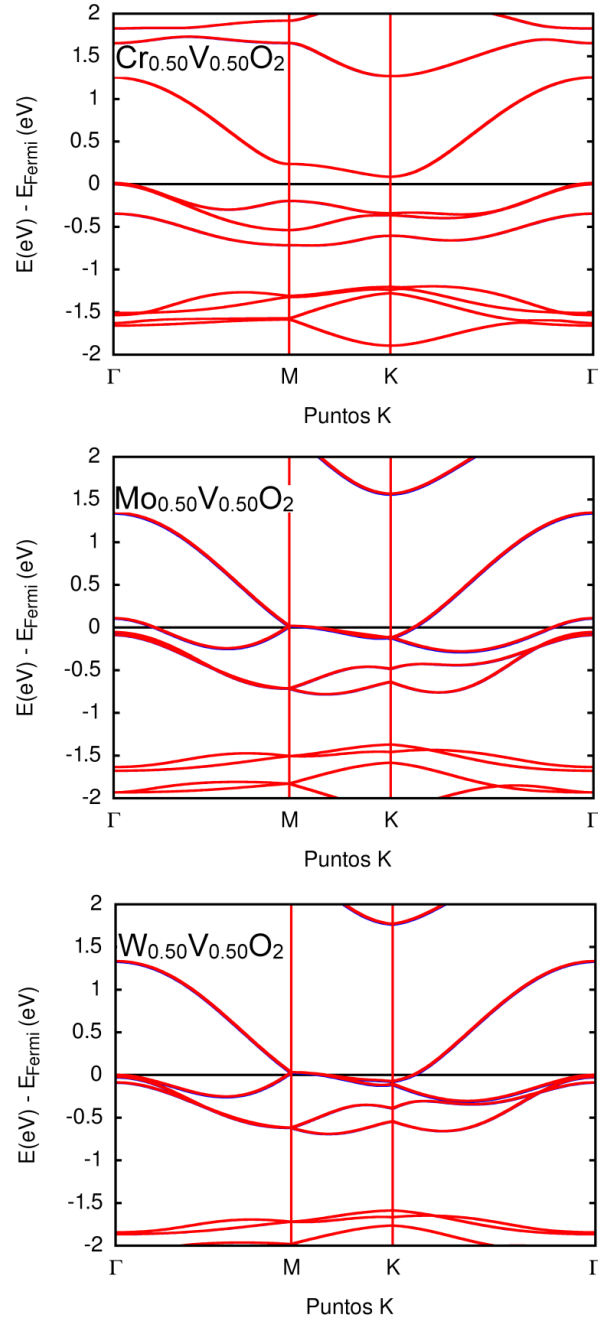
**Figura 8. 18.** Diagrama de bandas de energía total, espín ‘up’ y espín ‘down’ del  $\text{Mo}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{O}_2$ .



**Figura 8.3. 9.** Diagrama de bandas de energía total, espín ‘up’ y espín ‘down’ del  $W_{0.25}V_{0.75}O_2$ .

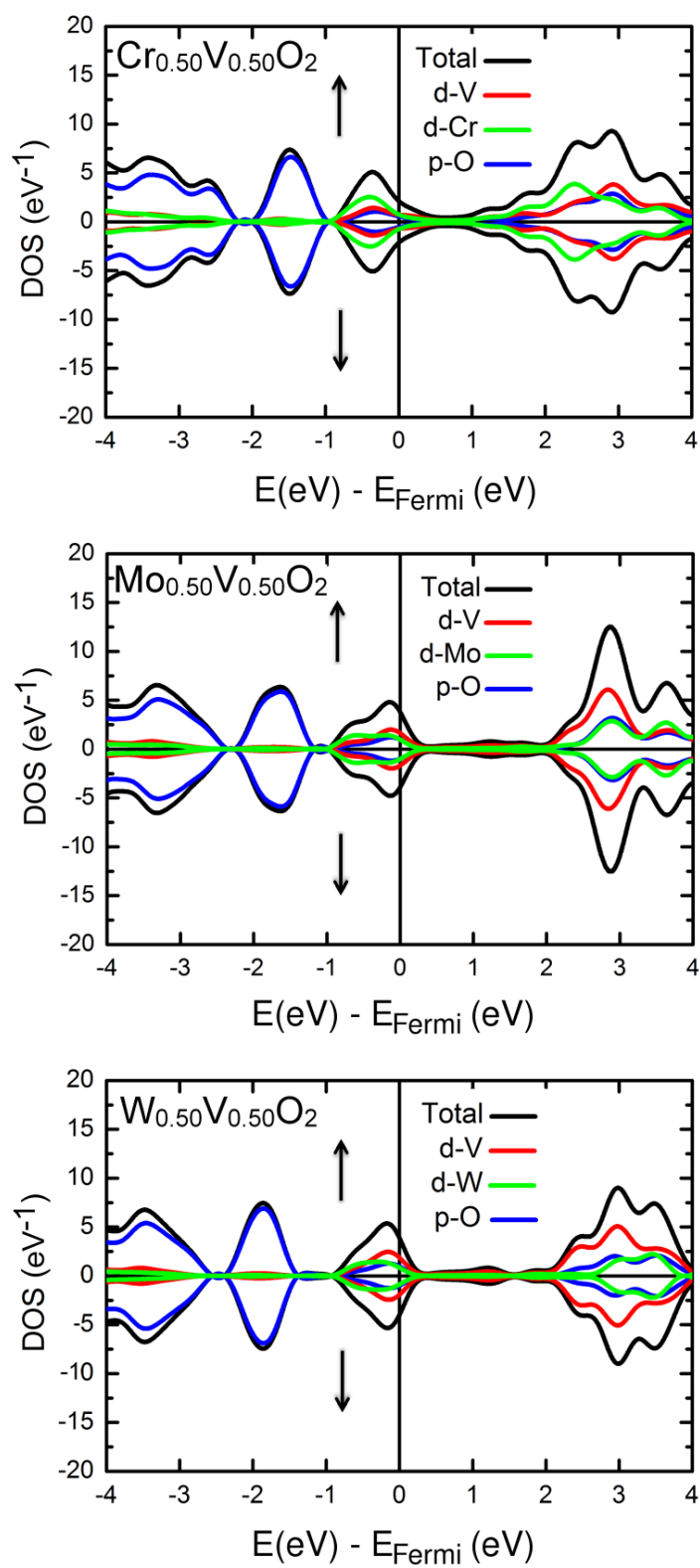
Por otro lado, de los gráficos de bandas energéticas de los otros compuestos, con  $x$  al 0.25, se determina un comportamiento metálico. Debido a, la presencia de orbitales que atraviesan el nivel de fermi, para el caso del  $Mo_{0.25}V_{0.75}O_2$  estos orbitales son los  $d$ -Mo,  $p$ -O y principalmente los  $d$ -V, este último, también es el que más aporta al comportamiento

magnético de esta aleación, que presenta  $0.03 \mu_B/\text{átomo}$ . Similarmente para el  $\text{W}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{O}_2$  se determina un comportamiento conductor, debido a, los orbitales los  $d$ -W,  $p$ -O y  $d$ -V. En efecto, el vanadio es el mayor contribuyente a al magnetismo de esta monocapa, que exhibe  $0.09 \mu_B/\text{átomo}$ .

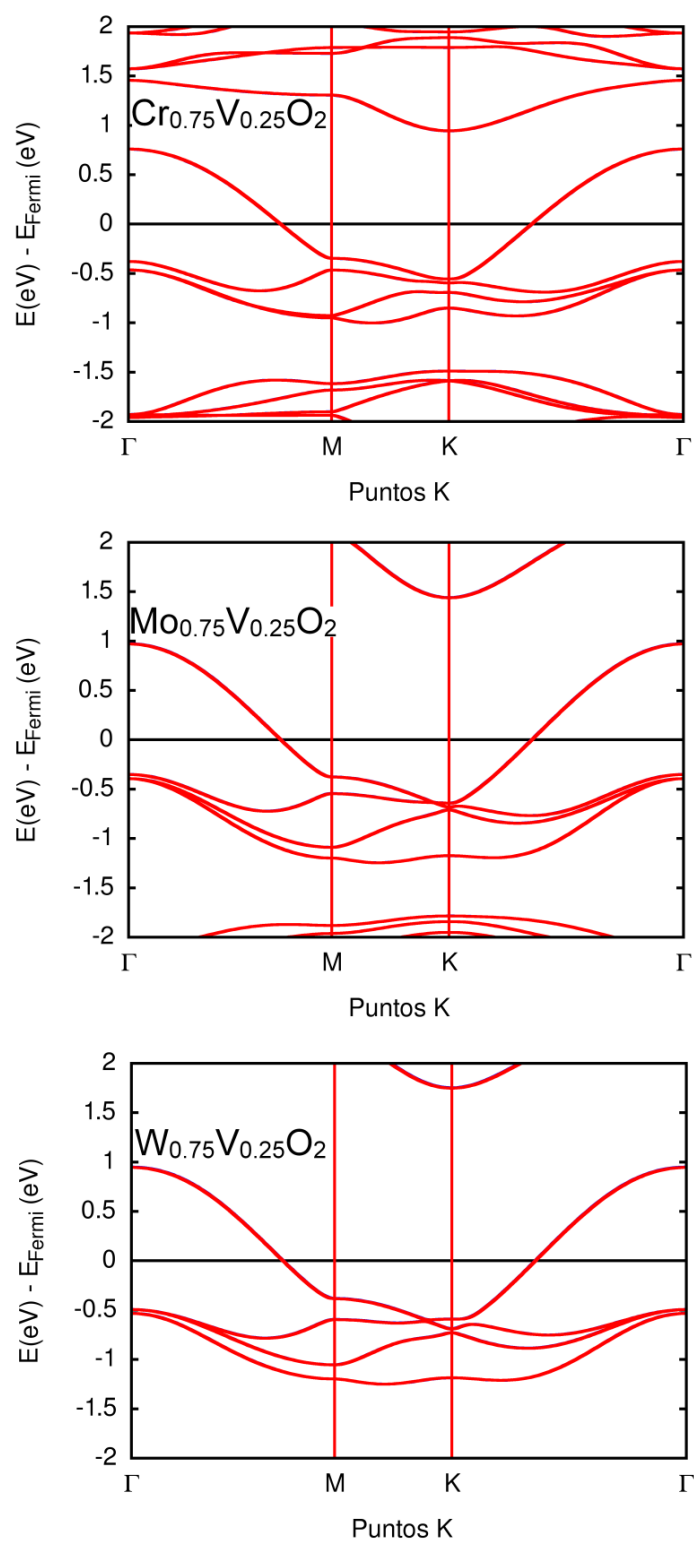


**Figura 8.3. 10.** Diagrama de bandas de energía del  $\text{MT}_{0.50}\text{V}_{0.50}\text{O}_2$ , con MT: Cr, Mo y W. Los estados de espín ‘up’ y ‘down’ están superpuestos.

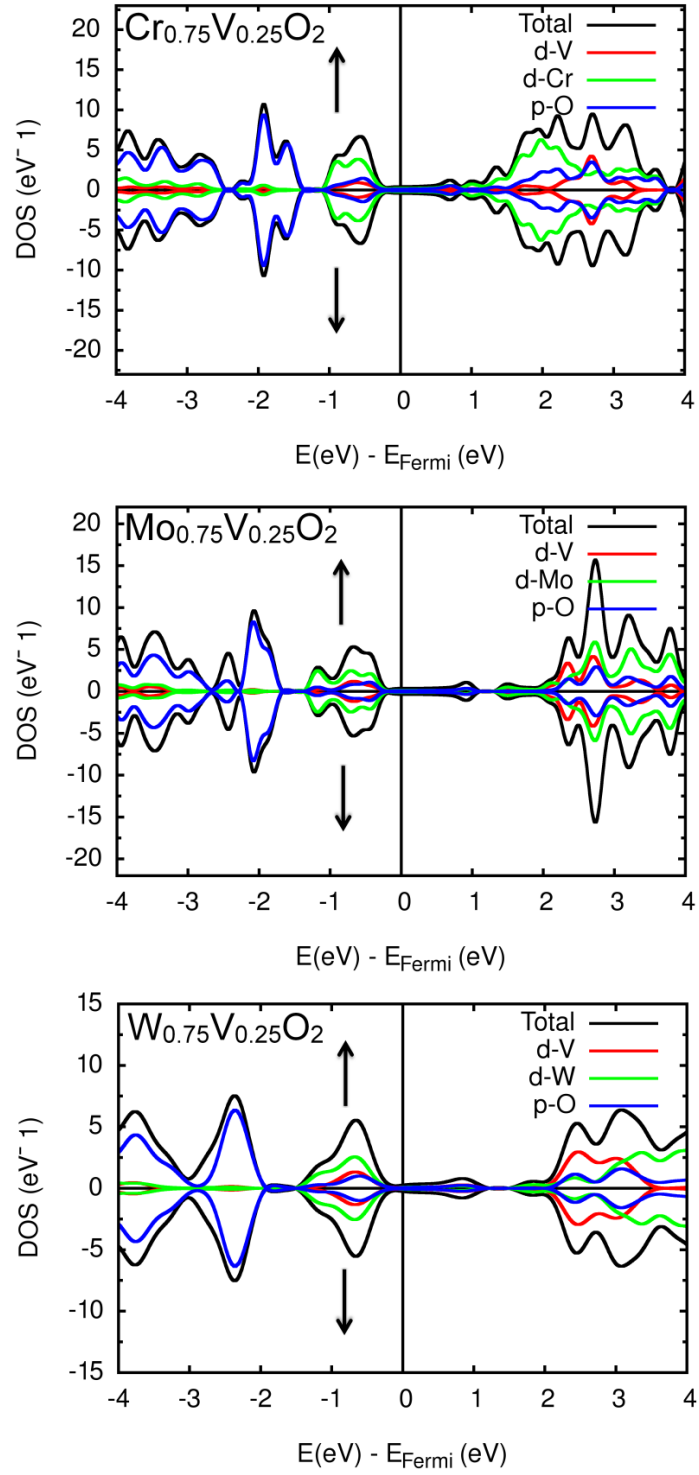




**Figura 8.3. 11.** DOS del  $\text{MT}_{0.50}\text{V}_{0.50}\text{O}_2$ , con MT: Cr, Mo y W.



**Figura 8.3. 12.** Diagrama de bandas de energía del  $\text{MT}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_2$ , con MT: Cr, Mo y W. Los estados de espín ‘up’ y ‘down’ están superpuestos.



**Figura 8.3. 13.** DOS del  $\text{MT}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_2$ , con MT: Cr, Mo y W.

Para el resto de las aleaciones, con  $x=0.50$  y  $0.75$ , se determina un comportamiento conductor, donde los orbitales  $p$  del oxígeno y  $d$  del vanadio, así como los orbitales  $d$  del molibdeno y  $d$  del tungsteno, en las aleaciones respectivas, se involucran principalmente en el carácter metálico de estas monocapas. También, se identifica una compensación de los estados de espín “up” con los estados de espín “down”, esto indica que, tales aleaciones no son magnéticas. Por último, todos los resultados sobre el carácter electrónico de las aleaciones se condensan en la siguiente tabla.

**Tabla 8.3. 2.** Resultados electrónicos y magnetización total de las aleaciones

<i><b>Aleación</b></i>	<i><b>Carácter electrónico</b></i>	<i><b>Magnetización (<math>\mu_B</math>/celda)</b></i>	<i><b>Magnetización (<math>\mu_B</math>/átomo)</b></i>
$\text{Cr}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{O}_2$	Half-metal	0.98	0.08
$\text{Mo}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{O}_2$	Metal	0.40	0.03
$\text{W}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{O}_2$	Metal	1.06	0.09
$\text{Cr}_{0.50}\text{V}_{0.50}\text{O}_2$	Metal	NM	NM
$\text{Mo}_{0.50}\text{V}_{0.50}\text{O}_2$	Metal	NM	NM
$\text{W}_{0.50}\text{V}_{0.50}\text{O}_2$	Metal	NM	NM
$\text{Cr}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_2$	Metal	NM	NM
$\text{Mo}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_2$	Metal	NM	NM
$\text{W}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_2$	Metal	NM	NM

## 9. Conclusiones

En pocas palabras, se realizó una investigación computacional mediante DFT empleando pseudopotenciales ultrasuaves, mediante el paquete Quantum-ESPRESSO, para determinar las características estructurales y electrónicas de los sistemas volumétricos prístinos, en estructura 2H,  $\text{MTO}_2$  (MT: V, Cr, Mo y W) y las monocapas  $\text{MT}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$  en estructural H, con MT: Cr, Mo y W para concentraciones  $x$ : 0, 0.25, 0.50, 0.75 y 1.

Como resultado, determinamos que los sistemas volumétricos prístinos son energéticamente favorables en la fase 2H, esto con base en los valores de energía de cohesión y formación mostrados por tales sistemas, siendo el  $\text{CrO}_2$  es más favorable con una energía de formación de 2.14 eV por átomo. Respecto a los resultados electrónicos, los dióxidos  $\text{CrO}_2$ ,  $\text{MoO}_2$  y  $\text{WO}_2$  muestran un comportamiento semiconductor no magnético, con band gap indirecto. Mientras que el  $\text{VO}_2$  exhibe un carácter metálico con una magnetización total de  $0.22 \mu_B$  en promedio por átomo.

Consecuentemente las monocapas prístinas, también exhiben favorabilidad energética en la fase H, tal como lo reportan otros autores teóricos. Nuevamente el  $\text{CrO}_2$  muestra la mayor favorabilidad con una energía de formación de 2.10 eV en promedio por átomo. Es de notar que en los resultados estructurales el parámetro de red, el espesor de la capa, la distancia metal-oxígeno y el ángulo oxígeno-metal-oxígeno se encuentran en muy buen acuerdo con los reportados en la literatura. Por otro lado, de los resultados de la energía de exfoliación podemos proponer que las monocapas  $\text{VO}_2$ ,  $\text{CrO}_2$  y  $\text{MoO}_2$  pueden ser obtenidas mediante exfoliación mecánica con un esfuerzo similar al necesario para exfoliar el grafeno a partir del grafito.

Respecto a la parte electrónica y magnética, las monocapas  $\text{CrO}_2$ ,  $\text{MoO}_2$  y  $\text{WO}_2$  son semiconductoras de band gap indirecto y no magnéticas, tal como en el volumen estudiado. Sin embargo, las brechas prohibidas de energía son considerablemente mayores en las monocapas que en el volumen. Para el caso del  $\text{VO}_2$  determinamos que es metálico y magnético, similar a su comportamiento en el volumen. Definitivamente, nuestros resultados muestran concordancia con los reportados por otros autores teóricos.

Por último, las aleaciones  $\text{MT}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$  en estructural H, con MT: Cr, Mo y W ( $x$ : 0.25, 0.50, 0.75 y 1) sufren pequeñas variaciones en los parámetros de red (constante de red, distancia oxígeno-oxígeno, distancia metal-oxígeno y ángulo oxígeno-metal-oxígeno), esto debido a la diferencia entre los radios atómicos de los metales de transición estudiados. No obstante, estas variaciones no sobrepasaron el 3.6% lo que indica que se mantiene la estructura. Además, las constante de red,  $a$ , se ajustan muy bien al patrón de la ley de Vegard. En efecto, estos ajustes arrojan un coeficiente de determinación (el cuadrado del coeficiente de

Pearson o simplemente  $R^2$ ) de 0.985 para las aleaciones de  $\text{VO}_2$  con  $\text{CrO}_2$ , de 0.985 cuando se hizo con el  $\text{MoO}_2$  y de un 0.961 cuando se hizo con el  $\text{WO}_2$ , esto demuestra que las aleaciones siguen el modelo planteado por Vegard.

Respecto a la favorabilidad energética de nuestras aleaciones, estas muestran valores positivos en la energía de cohesión y casi todas, a excepción del  $\text{Cr}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{O}_2$  y  $\text{Mo}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{O}_2$ , poseen energías de formación positivas. Se concluye que estas aleaciones son energéticamente favorables, siendo la monocapa  $\text{W}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_2$  la que muestra una favorabilidad mayor con una energía de formación por átomo de 24.56 meV.

En cuanto a la parte electrónica todas las aleaciones, exceptuando el  $\text{Cr}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{O}_2$ , muestran comportamiento metálico, debido principalmente, por los orbitales  $d$  de los metales de transición y los orbitales  $p$  de los oxígenos en cada monocapa. Mientras que la aleación  $\text{Cr}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{O}_2$  presenta comportamiento half-metal o semimetálicos, siendo metálica en los estados de espín ‘down’ y semiconductora en los estados de espín ‘up’ con una band gap, alrededor del nivel de fermi, de 0.11 eV indirecto.

Otro rasgo importante es que las aleaciones con  $x=0.50$  y  $0.75$  exhiben magnetización total nula, mientras que para  $x=0.25$  la magnetización total es diferente de cero. Para ser más específicos, el  $\text{Cr}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{O}_2$  registra  $0.08 \mu_B$ , el  $\text{Cr}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{O}_2$  muestra  $0.03 \mu_B$  y el  $\text{W}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{O}_2$  registra  $0.09 \mu_B$ , todos estos valores son en promedio por átomo de la celda. No obstante esta magnetización es causada mayoritariamente por los átomos de vanadio en especial sus orbitales  $d$ . A pesar de ser valores menores que los registrados por la monocapa de  $\text{VO}_2$  este magnetismo puede ser aprovechado en sistemas que implementen materiales magnéticos.

## Anexos

### Anexo A: Los grupos espaciales considerados

Un grupo espacial son operaciones de simetría que dejan invariante (no alteran) un sistema o red cristalina, la cual tiene como mínima expresión una celda unitaria que al ser reproducida en todas las direcciones genera tal red. Es por ello, que en esta sección se muestran las características de los grupos espaciales que hemos estudiados. Es de notar, que hemos empleado la notación de Hermann-Mauguin o notación internacional.

#### A1. Grupo espacial $P-6m2$ (#187)

**Tabla A1.** Características del grupo espacial  $P-6m2$

Símbolo	Significado
P	Celda primitiva, 1 nodo de la red en la posición (0,0,0)
-6 o $\bar{6}$	El seis es característico de una red hexagonal, puesto que, la celda convencional puede ser rotada en seis ángulos diferentes ( $0^\circ$ , $60^\circ$ , $120^\circ$ , $180^\circ$ , $240^\circ$ y $300^\circ$ ) respecto a su eje principal (el eje z [0 0 1]) sin alterar tal celda. El menos significa roto inversión. En otras palabras, que para cada rotación, si se invierten las posiciones por sus negativos, la celda queda inalterada [(-x, -y, -z) es equivalente a (x, y, y)].
m	Esta letra indica que la celda posee una invariancia <i>especular</i> (mirror)
2	Este número indica que el eje secundario es de orden dos, hay dos rotaciones alrededor de este eje que no alteran el sistema, este eje puede ser el eje x [1 0 0] o el eje y [0 1 0] y los ángulos son $0^\circ$ y $180^\circ$ .

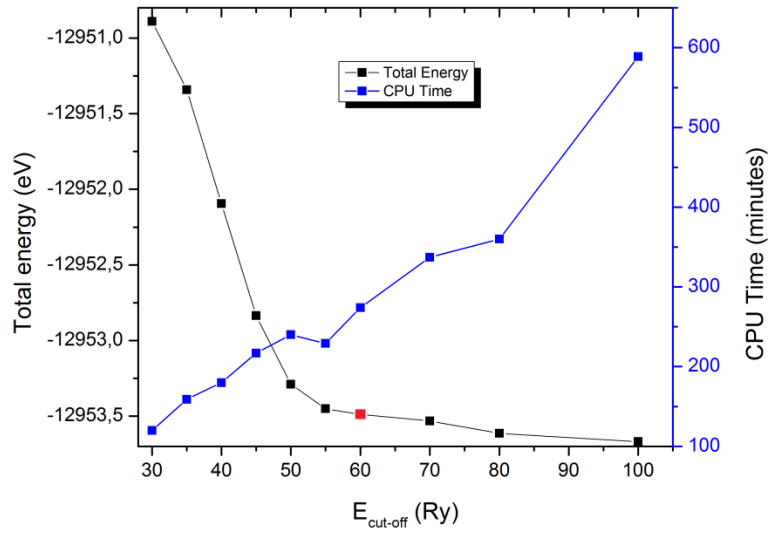
#### A2. Grupo espacial $P6_3/mmc$ (#194)

**Tabla A2.** Características del grupo espacial  $P6_3/mmc$

Símbolo	Significado
P	Celda primitiva, 1 nodo de la red en (0,0,0)
6	El seis es característico de una red hexagonal, este es el orden del eje principal, puesto que, la celda convencional puede ser rotada en ángulos de $60^\circ$ respecto a su eje principal (el eje z [0 0 1]) sin alterar tal celda.
Sub índice 3	El eje helicoidal senario '6 sub 3', esto es que el eje de rotación primario también es de orden 2 (rotaciones de $180^\circ$ ) y 3 (rotaciones de $120^\circ$ ), además del orden 6.
Primera m	Esta letra indica que la celda posee una invariancia <i>especular</i> (mirror) en el plano principal, el cual es perpendicular al eje principal.
Segunda m	Esta letra indica que la celda posee una invariancia <i>especular</i> (mirror) en el plano secundario, el cual es perpendicular al eje secundario.
Letra c	Esto significa que si se traslada o desliza la celda en dirección +z o -z, una cantidad c/2, esta queda inalterada.

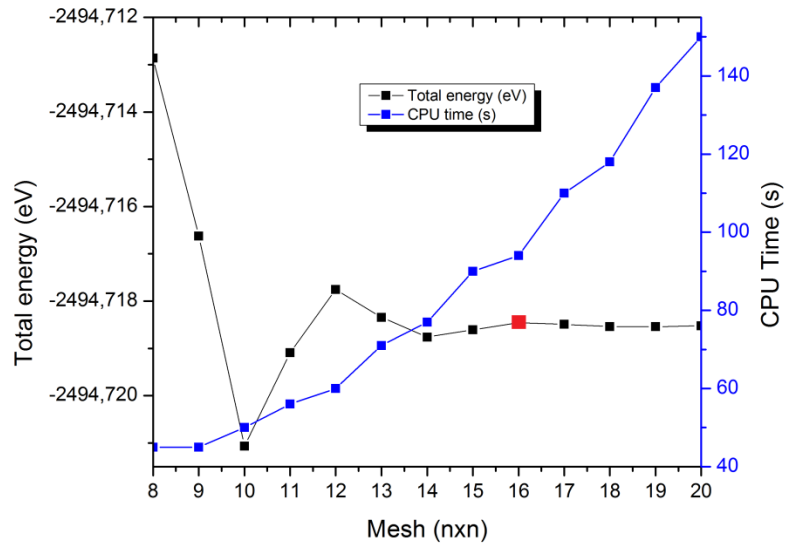
## Anexo B: Optimizaciones

### B1. Optimización de la energía de corte



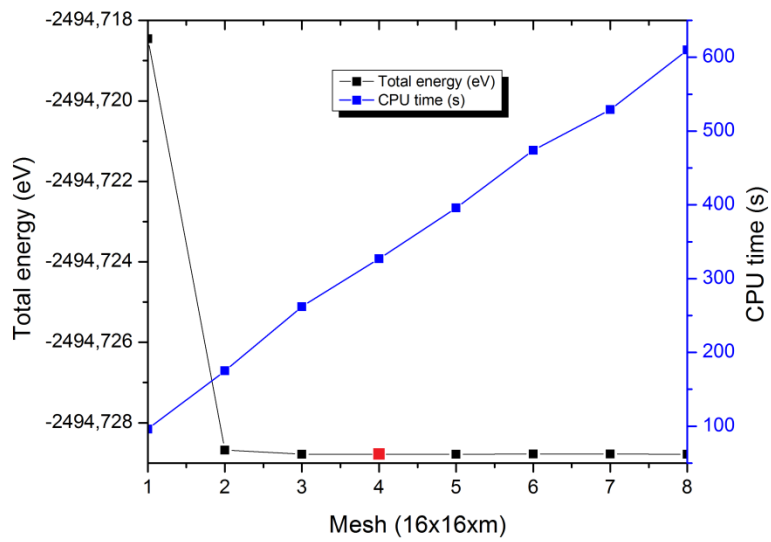
**Figura B1.** Energía total vs Energía de corte. Además se solapa la gráfica de tiempo de cálculo vs energía de corte.

### B2. Optimización de la malla de puntos $k$ de los sistemas en el volumen



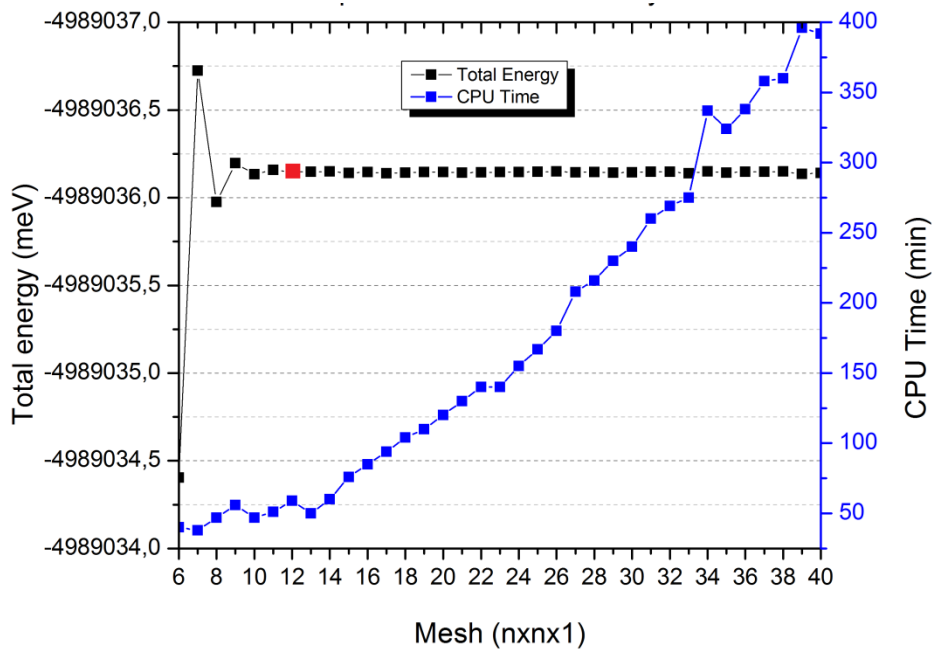
**Figura B2.1.** Energía total vs malla  $nxn$ . También, se agrega la gráfica tiempo de cálculo vs malla  $nxn$ .





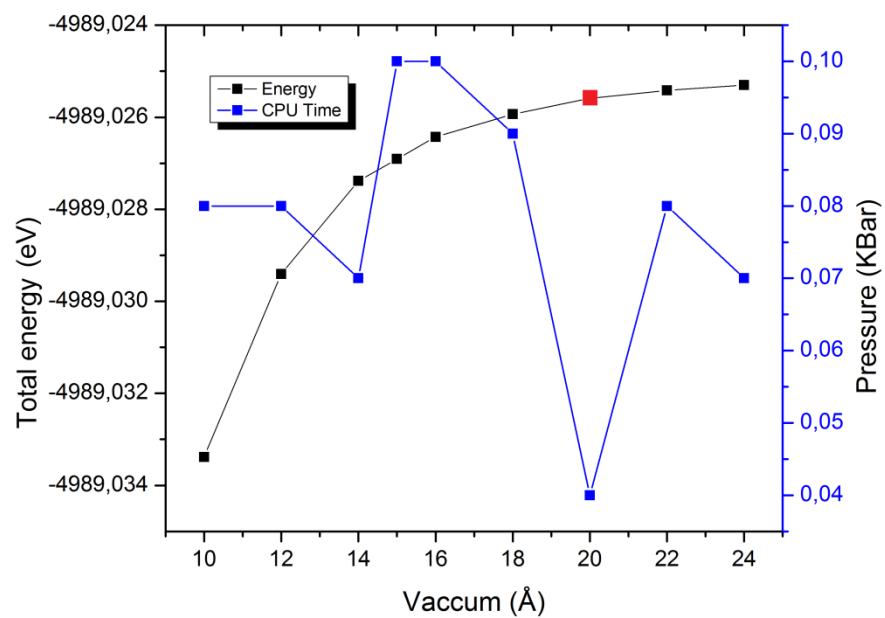
**Figura B2.2.** Energía total vs malla  $16 \times 16 \times m$ . Con la gráfica tiempo de cálculo vs malla  $16 \times 16 \times m$ .

### B3. Optimización de la malla de puntos $k$ de los sistemas en monocapas



**Figura B3.** Energía total vs malla  $n \times n \times l$ . También se agrega la gráfica tiempo de cálculo vs malla  $n \times n \times l$ .

#### B4. Optimización del vacío



**Figura B4.** Energía total vs vacío. También se agrega la gráfica presión vs vacío.

## Anexo C: Archivos de entrada

### Archivo *scf.in* del WO2 en el volumen

```
&CONTROL
      title = 'WO2' ,
      calculation = 'scf' ,
      restart_mode = 'from_scratch' ,
      prefix = 'WO2' ,
      pseudo_dir = '...' ,
      wf_collect = .true. ,
      outdir = 'tmp' ,
      etot_conv_thr = 1.0E-4 ,
      forc_conv_thr = 1.0E-3 ,
      nstep = 200 ,
      tstress = .true. ,
      tprnfor = .true. ,
/
&SYSTEM
      ibrav = 4 ,
      celldm(1) = 5.3277 ,
      celldm(3) = 3.34052217655 ,
      nat = 6 ,
      ntyp = 2 ,
starting_magnetization(1) = 0.200 ,
starting_magnetization(2) = 0.200 ,
      ecutwfc = 60 ,
      ecutrho = 600 ,
      occupations = 'smearing' ,
      degauss = 0.02 ,
      smearing = 'methfessel-paxton' ,
      nspin = 2 ,
      vdw_corr = 'grimme-d2' ,
      london_s6 = 0.750 ,
      london_rcut = 50.0 ,
/
&ELECTRONS
      electron_maxstep = 200 ,
      conv_thr = 1.0D-6 ,
      startingpot = 'atomic' ,
      startingwfc = 'atomic+random' ,
      mixing_mode = 'plain' ,
      mixing_beta = 0.30 ,
      mixing_ndim = 8 ,
      diagonalization = 'david' ,
      diago_full_acc = .false. ,
/
&CELL
/
ATOMIC_SPECIES
```

```

O      15.9994      O.pbe-rrkjus.UPF
W      183.84      W.pbe-nsp-van.UPF
ATOMIC_POSITIONS (crystal)
O      0.333333330  0.666666670  0.619495449
O      0.666666670  0.333333330  0.119495449
O      0.666666670  0.333333330 -0.619495449
O      0.333333330  0.666666670 -0.119495449
W      0.333333330  0.666666670  0.250000000
W      0.666666670  0.333333330  0.750000000
K_POINTS (automatic)
16 16 4 0 0 0

```

---

### Archivo *scf.in* del WO2 en monocapa

```

&CONTROL
      title = 'WO2' ,
      calculation = 'scf' ,
      restart_mode = 'from_scratch' ,
      prefix = 'WO2' ,
      pseudo_dir = '...',
      wf_collect = .true. ,
      outdir = 'tmp' ,
      etot_conv_thr = 1.0E-4 ,
      forc_conv_thr = 1.0E-3 ,
      nstep = 200 ,
      tstress = .true. ,
      tprnfor = .true. ,
/
&SYSTEM
      ibrav = 4 ,
      celldm(1) = 10.6604,
      celldm(3) = 3.713040786,
      nat = 12 ,
      ntyp = 2 ,
      starting_magnetization(1) = 0.200 ,
      starting_magnetization(2) = 0.200 ,
      ecutwfc = 60 ,
      ecutrho = 600 ,
      occupations = 'smearing' ,
      degauss = 0.02 ,
      smearing = 'methfessel-paxton',
      nspin = 2 ,
      vdw_corr = 'grimme-d2' ,
      london_s6 = 0.750 ,
      london_rcut = 50.0 ,

```

```

/
&ELECTRONS
      electron_maxstep = 200 ,
      conv_thr = 1.0D-6 ,
      startingpot = 'atomic' ,
      startingwfc = 'atomic+random' ,
      mixing_mode = 'plain' ,
      mixing_beta = 0.30 ,
      mixing_ndim = 8 ,
      diagonalization = 'david' ,
      diago_full_acc = .false. ,
/
&CELL
/
ATOMIC_SPECIES
O      15.9994      O.pbe-rrkjus.UPF
W      183.84      W.pbe-nsp-van.UPF
ATOMIC_POSITIONS (crystal)
O      -0.000002193  -0.000001033  -0.008365437
O      0.499998265  -0.000000244  -0.008360258
O      -0.000003106   0.499998382  -0.008360260
O      0.499998124   0.499998446  -0.008360219
O      -0.000002138  -0.000001292   0.109970462
O      0.499997206  -0.000001911   0.109971759
O      -0.000001495   0.499999450   0.109971775
O      0.499997481   0.499999245   0.109971841
W      0.166662505   0.333327986   0.050802086
W      0.666664281   0.333332202   0.050802904
W      0.166662412   0.833334480   0.050802004
W      0.666668659   0.833334289   0.050802069
K_POINTS (automatic)
12 12 1 0 0 0

```

---

### Archivo *bands.in* del WO2 en monocapa

```

&CONTROL
      title = 'WO2' ,
      restart_mode = 'from_scratch' ,
      verbosity = 'high',
      calculation = 'bands',
      prefix = 'WO2',
      pseudo_dir = '...',
      wf_collect = .true.,
      outdir = 'tmp',
      etot_conv_thr = 1.0E-4 ,
      forc_conv_thr = 1.0D-3 ,

```

```

        nstep = 200,
        tstress = .true.,
        tprnfor = .true.,
/
&SYSTEM
        ibrav = 4 ,
        celldm(1) = 10.6604,
        celldm(3) = 3.713040786,
        nat = 12,
        ntyp = 2,
        ecutwfc = 60,
        ecutrho = 600,
        nbnd = 184,
        nosym = .true. ,
        tot_charge = 0.000000 ,
        occupations = 'smearing' ,
        smearing = 'methfessel-paxton' ,
        nspin = 2 ,
        starting_magnetization(1) = 0.200 ,
        starting_magnetization(2) = 0.200 ,
        noncolin = .false. ,
        lda_plus_u = .false. ,
        degauss = 0.02 ,
        vdw_corr = 'grimme-d2' ,
        london_s6 = 0.750 ,
        london_rcut = 50.0 ,
/
&ELECTRONS
        electron_maxstep = 200 ,
        conv_thr = 1.0D-6 ,
        startingpot = 'atomic' ,
        startingwfc = 'atomic+random' ,
        mixing_mode = 'plain' ,
        mixing_beta = 0.30 ,
        mixing_ndim = 8 ,
        diagonalization = 'david' ,
        diago_david_ndim = 24 ,
        diago_full_acc = .false. ,
/
&CELL
/
ATOMIC_SPECIES
O      15.9994      O.pbe-rrkjus.UPF
W      183.84      W.pbe-nsp-van.UPF
ATOMIC_POSITIONS (crystal)
O      -0.000002193  -0.000001033  -0.008365437
O      0.499998265  -0.000000244  -0.008360258
O      -0.000003106   0.499998382  -0.008360260
O      0.499998124   0.499998446  -0.008360219

```

O	-0.000002138	-0.000001292	0.109970462	
O	0.499997206	-0.000001911	0.109971759	
O	-0.000001495	0.499999450	0.109971775	
O	0.499997481	0.499999245	0.109971841	
W	0.166662505	0.333327986	0.050802086	
W	0.666664281	0.333332202	0.050802904	
W	0.166662412	0.833334480	0.050802004	
W	0.666668659	0.833334289	0.050802069	
K_POINTS	crystal			
	200			
	0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000	1.0
	0.0068493151	0.0000000000	0.0000000000	1.0
	0.0136986301	0.0000000000	0.0000000000	1.0
	0.0205479452	0.0000000000	0.0000000000	1.0
	0.0273972603	0.0000000000	0.0000000000	1.0
	0.0342465753	0.0000000000	0.0000000000	1.0
	0.0410958904	0.0000000000	0.0000000000	1.0
	0.0479452055	0.0000000000	0.0000000000	1.0
	0.0547945205	0.0000000000	0.0000000000	1.0
	0.0616438356	0.0000000000	0.0000000000	1.0
	0.0684931507	0.0000000000	0.0000000000	1.0
	0.0753424658	0.0000000000	0.0000000000	1.0
	0.0821917808	0.0000000000	0.0000000000	1.0
	0.0890410959	0.0000000000	0.0000000000	1.0
	0.0958904110	0.0000000000	0.0000000000	1.0
	0.1027397260	0.0000000000	0.0000000000	1.0
	0.1095890411	0.0000000000	0.0000000000	1.0
	0.1164383562	0.0000000000	0.0000000000	1.0
	0.1232876712	0.0000000000	0.0000000000	1.0
	0.1301369863	0.0000000000	0.0000000000	1.0
	0.1369863014	0.0000000000	0.0000000000	1.0
	0.1438356164	0.0000000000	0.0000000000	1.0
	0.1506849315	0.0000000000	0.0000000000	1.0
	0.1575342466	0.0000000000	0.0000000000	1.0
	0.1643835616	0.0000000000	0.0000000000	1.0
	0.1712328767	0.0000000000	0.0000000000	1.0
	0.1780821918	0.0000000000	0.0000000000	1.0
	0.1849315068	0.0000000000	0.0000000000	1.0
	0.1917808219	0.0000000000	0.0000000000	1.0
	0.1986301370	0.0000000000	0.0000000000	1.0
	0.2054794521	0.0000000000	0.0000000000	1.0
	0.2123287671	0.0000000000	0.0000000000	1.0
	0.2191780822	0.0000000000	0.0000000000	1.0
	0.2260273973	0.0000000000	0.0000000000	1.0
	0.2328767123	0.0000000000	0.0000000000	1.0
	0.2397260274	0.0000000000	0.0000000000	1.0
	0.2465753425	0.0000000000	0.0000000000	1.0
	0.2534246575	0.0000000000	0.0000000000	1.0
	0.2602739726	0.0000000000	0.0000000000	1.0

0.2671232877	0.0000000000	0.0000000000	1.0
0.2739726027	0.0000000000	0.0000000000	1.0
0.2808219178	0.0000000000	0.0000000000	1.0
0.2876712329	0.0000000000	0.0000000000	1.0
0.2945205479	0.0000000000	0.0000000000	1.0
0.3013698630	0.0000000000	0.0000000000	1.0
0.3082191781	0.0000000000	0.0000000000	1.0
0.3150684932	0.0000000000	0.0000000000	1.0
0.3219178082	0.0000000000	0.0000000000	1.0
0.3287671233	0.0000000000	0.0000000000	1.0
0.3356164384	0.0000000000	0.0000000000	1.0
0.3424657534	0.0000000000	0.0000000000	1.0
0.3493150685	0.0000000000	0.0000000000	1.0
0.3561643836	0.0000000000	0.0000000000	1.0
0.3630136986	0.0000000000	0.0000000000	1.0
0.3698630137	0.0000000000	0.0000000000	1.0
0.3767123288	0.0000000000	0.0000000000	1.0
0.3835616438	0.0000000000	0.0000000000	1.0
0.3904109589	0.0000000000	0.0000000000	1.0
0.3972602740	0.0000000000	0.0000000000	1.0
0.4041095890	0.0000000000	0.0000000000	1.0
0.4109589041	0.0000000000	0.0000000000	1.0
0.4178082192	0.0000000000	0.0000000000	1.0
0.4246575342	0.0000000000	0.0000000000	1.0
0.4315068493	0.0000000000	0.0000000000	1.0
0.4383561644	0.0000000000	0.0000000000	1.0
0.4452054795	0.0000000000	0.0000000000	1.0
0.4520547945	0.0000000000	0.0000000000	1.0
0.4589041096	0.0000000000	0.0000000000	1.0
0.4657534247	0.0000000000	0.0000000000	1.0
0.4726027397	0.0000000000	0.0000000000	1.0
0.4794520548	0.0000000000	0.0000000000	1.0
0.4863013699	0.0000000000	0.0000000000	1.0
0.4931506849	0.0000000000	0.0000000000	1.0
0.5000000000	0.0000000000	0.0000000000	1.0
0.4960316667	0.0079364286	0.0000000000	1.0
0.4920633333	0.0158728571	0.0000000000	1.0
0.4880950000	0.0238092857	0.0000000000	1.0
0.4841266667	0.0317457143	0.0000000000	1.0
0.4801583333	0.0396821429	0.0000000000	1.0
0.4761900000	0.0476185714	0.0000000000	1.0
0.4722216667	0.0555550000	0.0000000000	1.0
0.4682533333	0.0634914286	0.0000000000	1.0
0.4642850000	0.0714278571	0.0000000000	1.0
0.4603166667	0.0793642857	0.0000000000	1.0
0.4563483333	0.0873007143	0.0000000000	1.0
0.4523800000	0.0952371429	0.0000000000	1.0
0.4484116667	0.1031735714	0.0000000000	1.0
0.4444433333	0.1111100000	0.0000000000	1.0



0.4404750000	0.1190464286	0.0000000000	1.0
0.4365066667	0.1269828571	0.0000000000	1.0
0.4325383333	0.1349192857	0.0000000000	1.0
0.4285700000	0.1428557143	0.0000000000	1.0
0.4246016667	0.1507921429	0.0000000000	1.0
0.4206333333	0.1587285714	0.0000000000	1.0
0.4166650000	0.1666650000	0.0000000000	1.0
0.4126966667	0.1746014286	0.0000000000	1.0
0.4087283333	0.1825378571	0.0000000000	1.0
0.4047600000	0.1904742857	0.0000000000	1.0
0.4007916667	0.1984107143	0.0000000000	1.0
0.3968233333	0.2063471429	0.0000000000	1.0
0.3928550000	0.2142835714	0.0000000000	1.0
0.3888866667	0.2222200000	0.0000000000	1.0
0.3849183333	0.2301564286	0.0000000000	1.0
0.3809500000	0.2380928571	0.0000000000	1.0
0.3769816667	0.2460292857	0.0000000000	1.0
0.3730133333	0.2539657143	0.0000000000	1.0
0.3690450000	0.2619021429	0.0000000000	1.0
0.3650766667	0.2698385714	0.0000000000	1.0
0.3611083333	0.2777750000	0.0000000000	1.0
0.3571400000	0.2857114286	0.0000000000	1.0
0.3531716667	0.2936478571	0.0000000000	1.0
0.3492033333	0.3015842857	0.0000000000	1.0
0.3452350000	0.3095207143	0.0000000000	1.0
0.3412666667	0.3174571429	0.0000000000	1.0
0.3372983333	0.3253935714	0.0000000000	1.0
0.3333300000	0.3333300000	0.0000000000	1.0
0.3293617857	0.3293617857	0.0000000000	1.0
0.3253935714	0.3253935714	0.0000000000	1.0
0.3214253571	0.3214253571	0.0000000000	1.0
0.3174571429	0.3174571429	0.0000000000	1.0
0.3134889286	0.3134889286	0.0000000000	1.0
0.3095207143	0.3095207143	0.0000000000	1.0
0.3055525000	0.3055525000	0.0000000000	1.0
0.3015842857	0.3015842857	0.0000000000	1.0
0.2976160714	0.2976160714	0.0000000000	1.0
0.2936478571	0.2936478571	0.0000000000	1.0
0.2896796429	0.2896796429	0.0000000000	1.0
0.2857114286	0.2857114286	0.0000000000	1.0
0.2817432143	0.2817432143	0.0000000000	1.0
0.2777750000	0.2777750000	0.0000000000	1.0
0.2738067857	0.2738067857	0.0000000000	1.0
0.2698385714	0.2698385714	0.0000000000	1.0
0.2658703571	0.2658703571	0.0000000000	1.0
0.2619021429	0.2619021429	0.0000000000	1.0
0.2579339286	0.2579339286	0.0000000000	1.0
0.2539657143	0.2539657143	0.0000000000	1.0
0.2499975000	0.2499975000	0.0000000000	1.0

0.2460292857	0.2460292857	0.0000000000	1.0
0.2420610714	0.2420610714	0.0000000000	1.0
0.2380928571	0.2380928571	0.0000000000	1.0
0.2341246429	0.2341246429	0.0000000000	1.0
0.2301564286	0.2301564286	0.0000000000	1.0
0.2261882143	0.2261882143	0.0000000000	1.0
0.2222200000	0.2222200000	0.0000000000	1.0
0.2182517857	0.2182517857	0.0000000000	1.0
0.2142835714	0.2142835714	0.0000000000	1.0
0.2103153571	0.2103153571	0.0000000000	1.0
0.2063471429	0.2063471429	0.0000000000	1.0
0.2023789286	0.2023789286	0.0000000000	1.0
0.1984107143	0.1984107143	0.0000000000	1.0
0.1944425000	0.1944425000	0.0000000000	1.0
0.1904742857	0.1904742857	0.0000000000	1.0
0.1865060714	0.1865060714	0.0000000000	1.0
0.1825378571	0.1825378571	0.0000000000	1.0
0.1785696429	0.1785696429	0.0000000000	1.0
0.1746014286	0.1746014286	0.0000000000	1.0
0.1706332143	0.1706332143	0.0000000000	1.0
0.1666650000	0.1666650000	0.0000000000	1.0
0.1626967857	0.1626967857	0.0000000000	1.0
0.1587285714	0.1587285714	0.0000000000	1.0
0.1547603571	0.1547603571	0.0000000000	1.0
0.1507921429	0.1507921429	0.0000000000	1.0
0.1468239286	0.1468239286	0.0000000000	1.0
0.1428557143	0.1428557143	0.0000000000	1.0
0.1388875000	0.1388875000	0.0000000000	1.0
0.1349192857	0.1349192857	0.0000000000	1.0
0.1309510714	0.1309510714	0.0000000000	1.0
0.1269828571	0.1269828571	0.0000000000	1.0
0.1230146429	0.1230146429	0.0000000000	1.0
0.1190464286	0.1190464286	0.0000000000	1.0
0.1150782143	0.1150782143	0.0000000000	1.0
0.1111100000	0.1111100000	0.0000000000	1.0
0.1071417857	0.1071417857	0.0000000000	1.0
0.1031735714	0.1031735714	0.0000000000	1.0
0.0992053571	0.0992053571	0.0000000000	1.0
0.0952371429	0.0952371429	0.0000000000	1.0
0.0912689286	0.0912689286	0.0000000000	1.0
0.0873007143	0.0873007143	0.0000000000	1.0
0.0833325000	0.0833325000	0.0000000000	1.0
0.0793642857	0.0793642857	0.0000000000	1.0
0.0753960714	0.0753960714	0.0000000000	1.0
0.0714278571	0.0714278571	0.0000000000	1.0
0.0674596429	0.0674596429	0.0000000000	1.0
0.0634914286	0.0634914286	0.0000000000	1.0
0.0595232143	0.0595232143	0.0000000000	1.0
0.0555550000	0.0555550000	0.0000000000	1.0

0.0515867857	0.0515867857	0.0000000000	1.0
0.0476185714	0.0476185714	0.0000000000	1.0
0.0436503571	0.0436503571	0.0000000000	1.0
0.0396821429	0.0396821429	0.0000000000	1.0
0.0357139286	0.0357139286	0.0000000000	1.0
0.0317457143	0.0317457143	0.0000000000	1.0
0.0277775000	0.0277775000	0.0000000000	1.0
0.0238092857	0.0238092857	0.0000000000	1.0
0.0198410714	0.0198410714	0.0000000000	1.0
0.0158728571	0.0158728571	0.0000000000	1.0
0.0119046429	0.0119046429	0.0000000000	1.0
0.0079364286	0.0079364286	0.0000000000	1.0
0.0039682143	0.0039682143	0.0000000000	1.0
0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000	1.0

---

### Archivo *nscf.in* del WO2 en monocapa

```

&CONTROL
  title = 'WO2' ,
  restart_mode = 'from_scratch' ,
  verbosity = 'high',
  calculation = 'nscf',
  prefix = 'WO2',
  pseudo_dir = '...',
  wf_collect=.true.,
  outdir='tmp',
  etot_conv_thr = 1.0E-4 ,
  forc_conv_thr = 1.0D-3 ,
  nstep = 200,
  tstress = .true.,
  tprnfor = .true.,
/
&SYSTEM
  ibrav = 4 ,
  celldm(1) = 10.6604,
  celldm(3) = 3.713040786,
  nat      = 12,
  ntyp     = 2,
  ecutwfc  = 60,
  ecutrho  = 600,
  nbnd     = 184,
  nosym    = .true. ,
  tot_charge = 0.000000 ,
  occupations = 'tetrahedra' ,
  smearing = 'methfessel-paxton' ,
  nspin    = 2 ,
  starting_magnetization(1) = 0.200 ,

```

```

    starting_magnetization(2) = 0.200 ,
!   starting_magnetization(3) = 0.200 ,
        noncolin = .false. ,
        lda_plus_u = .false. ,
        degauss = 0.02 ,
        vdw_corr = 'grimme-d2' ,
        london_s6 = 0.750 ,
        london_rcut = 50.0 ,
/
&ELECTRONS
    electron_maxstep = 200 ,
    conv_thr = 1.0D-6 ,
    startingpot = 'atomic' ,
    startingwfc = 'atomic+random' ,
    mixing_mode = 'plain' ,
    mixing_beta = 0.30 ,
    mixing_ndim = 8 ,
    diagonalization = 'david' ,
    diago_david_ndim = 24 ,
    diago_full_acc = .false. ,
/
&CELL
/
ATOMIC_SPECIES
O      15.9994   O.pbe-rrkjus.UPF
W      183.84    W.pbe-nsp-van.UPF
ATOMIC_POSITIONS (crystal)
O      -0.000002193  -0.000001033  -0.008365437
O      0.499998265  -0.000000244  -0.008360258
O      -0.000003106   0.499998382  -0.008360260
O      0.499998124   0.499998446  -0.008360219
O      -0.000002138  -0.000001292   0.109970462
O      0.499997206  -0.000001911   0.109971759
O      -0.000001495   0.499999450   0.109971775
O      0.499997481   0.499999245   0.109971841
W      0.166662505   0.333327986   0.050802086
W      0.666664281   0.333332202   0.050802904
W      0.166662412   0.833334480   0.050802004
W      0.666668659   0.833334289   0.050802069
K_POINTS (automatic)
16 16 1 0 0 0

```

---

### Archivo *projwfc.in* del WO2 en monocapa

```

&inputpp
    prefix = 'WO2',
    outdir = 'tmp',

```

```

Emin = -78,
Emax = 12,
DeltaE = 0.01,
ngauss = 1,
degauss = 0.02,
lsym = .true.,
filpdos = 'tot&sum-dos',
filproj = 'proj-dos'

```

/

---

### Archivo *scf.in* del $W_{0.25}V_{0.75}O_2$ en monocapa

&CONTROL

```

          title = 'VO2-W25' ,
    calculation = 'scf' ,
  restart_mode = 'from_scratch' ,
    prefix     = 'W25V75O2' ,
  pseudo_dir   = '...',
    wf_collect = .true. ,
      outdir   = 'tmp' ,
  etot_conv_thr = 1.0E-4 ,
  forc_conv_thr = 1.0E-3 ,
      nstep    = 200 ,
    tstress    = .true. ,
    tprnfor    = .true. ,

```

/

&SYSTEM

```

          ibrav = 4 ,
    celldm(1) = 10.4659,
    celldm(3) = 3.92101083 ,
          nat   = 12 ,
          ntyp  = 3 ,
starting_magnetization(1) = 0.200 ,
starting_magnetization(2) = 0.200 ,
starting_magnetization(3) = 0.200 ,
          ecutwfc = 60 ,
          ecutrho = 600 ,
    occupations = 'smearing' ,
          degauss = 0.02 ,
    smearing    = 'methfessel-paxton' ,
          nspin   = 2 ,
    vdw_corr    = 'grimme-d2' ,
    london_s6   = 0.750 ,
    london_rcut = 50.0 ,

```

/

&ELECTRONS

```

    electron_maxstep = 200 ,

```

```

        conv_thr = 1.0D-6 ,
        startingpot = 'atomic' ,
        startingwfc = 'atomic+random' ,
        mixing_mode = 'plain' ,
        mixing_beta = 0.30 ,
        mixing_ndim = 8 ,
        diagonalization = 'david' ,
        diago_full_acc = .false. ,
/
&CELL
/
ATOMIC_SPECIES
O      15.9994    O.pbe-rrkjus.UPF
V      50.9415    V.pbe-n-van.UPF
W      183.84     W.pbe-nsp-van.UPF
ATOMIC_POSITIONS (crystal)
O      -0.002436028    0.002422253    -0.002266184
O      0.504812828    0.002416860    -0.002269052
O      -0.002423805    0.495187664    -0.002270231
O      0.499990007    0.500019224    -0.001382647
O      -0.002404926    0.002392613    0.103877255
O      0.504835590    0.002363511    0.103872665
O      -0.002369968    0.495164635    0.103873658
O      0.500007393    0.500001330    0.102995302
V      0.172611636    0.336310384    0.050803869
V      0.663674296    0.336318194    0.050807116
W      0.166656828    0.833334844    0.050802917
V      0.663686150    0.827388488    0.050804061
K_POINTS (automatic)
12 12 1    0    0    0

```

## Referencias bibliográficas

- [1] Jie Dang, Yijie Wu, Zepeng Lv, Xuwei Lv. Preparation of tungsten carbides by reducing and carbonizing WO<sub>2</sub> with CO. *Journal of Alloys and Compounds* 745 (2018) 421e429 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.02.224>
- [2] Zeng Fan, Zhang Wei-Bing, and Tang Bi-Yu. Electronic structures and elastic properties of monolayer and bilayer transition metal dichalcogenides MX<sub>2</sub> (M = Mo, W; X = O, S, Se, Te): A comparative first-principles study. *Chin. Phys. B* Vol. 24, No. 9 (2015) 097103 DOI: 10.1088/1674-1056/24/9/097103
- [3] Z. Chen, J. Cao, L. Yang, W. Yin and X. Wei. The unique photocatalysis properties of 2D vertical MoO<sub>2</sub>/WO<sub>2</sub> heterostructure: A first-principles study. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 51, 26 (2018) <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aac7d5>
- [4] N. Dukstiene, D. Sinkeviciute, A. Guobiene. Morphological, structural and optical properties of MoO<sub>2</sub> films electrodeposited on SnO<sub>2</sub>/glass plate. *Cent. Eur. J. Chem.* 10(4) (2012) 1106-1118 DOI: 10.2478/s11532-012-0012-7
- [5] Jingyan NIAN, Liwei CHEN, Zhiguang GUO, Weimin LIU. Computational investigation of the lubrication behaviors of dioxides and disulfides of molybdenum and tungsten in vacuum. *Friction* 5(1): 23–31 (2017). DOI 10.1007/s40544-016-0128-4
- [6] A. Anguelouch, A. Gupta, Xiao Gang, D.W. Abraham, Y. Ji, S. Ingvarsson, C. L. Chien. Near-complete spin polarization in atomically-smooth chromium-dioxide epitaxial films prepared using a CVD liquid precursor. *Phys Rev B* 2001, 64:180408R. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.180408>
- [7] V. Srivastava, S. Sanyal, M. Rajagopalan. First principles study of pressure induced magnetic transition in CrO<sub>2</sub>. *Indian Journal of Pure & Applied Physics*. 46. 2008. 397-399.
- [8] K. Suzuki and P. M. Tedrow. Resistivity and magnetotransport in CrO<sub>2</sub> films. *Phys. Rev. B* 58, (1998) 11597 DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.11597>
- [9] M. Soltani, A. B. Kaye. Chapter 13. Properties and Applications of Thermochromic Vanadium Dioxide Smart Coating. *Intelligent Coatings for Corrosion Control*, pp.461-490 (2015) DOI: 10.1016/B978-0-12-411467-8.00013-1
- [10] M. Rini, Z. Hao, R. W. Schoenlein, C. Giannetti, F. Parmigiani, S. Fourmaux, J. C. Kieffer, A. Fujimori, M. Onoda, S. Wall, and A. Cavalleri. Optical switching in VO<sub>2</sub> films by below-gap excitation. *Appl. Phys. Lett.* 92, 181904 (2008); <https://doi.org/10.1063/1.2921784>
- [11] Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, Grigorieva IV, Firsov AA. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*. 306 (5696) : 666-9. (2004). DOI:10.1126/science.1102896
- [12] M. A. K. L. Dissanayake and L. L. Chase. Optical properties of CrO<sub>2</sub>, MoO<sub>2</sub>, and WO<sub>2</sub> in the range 0.2-6 eV. *Phys. Rev. B* 18, 6872 (1978) DOI <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.18.6872>
- [13] R.S. Patil, M.D. Uplane and P.S. Patil. Structural and optical properties of electrodeposited molybdenum oxide thin films. *Applied Surface Science* 252, 8050–8056. (2006) DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.10.016>
- [14] R. Prakash, D. M. Phase, R. J. Choudhary and R. Kumar. Structural, electrical, and magnetic properties of Mo<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (x=0–0.05) thin films grown by pulsed laser ablation. *Journal of Applied Physics* 103, 043712 (2008) DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2885143>

- [15] E. Pu, D. Liu, P. Ren, W. Zhou, D. Tang, B. Xiang, Y. Wang, and J. Miao. Ultrathin MoO<sub>2</sub> nanosheets with good thermal stability and high conductivity. *AIP Advances* 7, 025015 (2017) DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4977543>
- [16] H. Zhang, L. Zeng, X. Wu, L. Lian, M. Wei. Synthesis of MoO<sub>2</sub> nanosheets by an ionic liquid route and its electrochemical properties. *Journal of Alloys and Compounds* 580, 358–362 (2013). DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.06.100>
- [17] J. Ni, Y. Zhao, L. Li, L. Mai. Ultrathin MoO<sub>2</sub> nanosheets for superior lithium storage. *Nano Energy* 11, 129–135 (2015). Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.10.027>
- [18] D. Çakır, F. M. Peeters, and C. Sevik. Mechanical and thermal properties of h-MX<sub>2</sub> (M = Cr, Mo, W; X = O, S, Se, Te) monolayers: A comparative study. *Applied Physics Letters* 104, 203110 (2014); DOI: <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4879543>
- [19] M. Menderes, Y. Aierken, Deniz Çakır, Francois M. Peeters, and Cem Sevik. Promising Piezoelectric Performance of Single Layer Transition- Metal Dichalcogenides and Dioxides. *J. Phys. Chem. C* 2015, 119, 23231–23237. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b06428
- [20] J. A. Reyes and F. Cervantes. Spin-orbital effects in metal- dichalcogenide semiconducting monolayers. *Scientific RepoRts*, 6:24093, (2016) DOI: 10.1038/srep24093
- [21] M. S. Anwar, F. Czeschka, M. Hesselberth, M. Porcu and J. Aarts. Long-range supercurrents through half-metallic ferromagnetic CrO<sub>2</sub>. *Physical review B* 82, 100501 (R) (2010) DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.100501>
- [22] G. X. Miao, P. LeClair and A. Gupta. Magnetic tunnel junctions based on CrO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> epitaxial bilayers. *APPLIED PHYSICS LETTERS* 89, 022511 (2006) DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.2216109>
- [23] S. Choudhary and M. Varshney. First-Principles Study of Spin Transport in CrO<sub>2</sub>–CNT–CrO<sub>2</sub> Magnetic Tunnel Junction. *J. Supercond Nov Magn* 28:3141–3145 (2015). DOI: <https://doi.org/10.1007/s10948-015-3142-2>
- [24] R. B. Rakhi, D. H. Nagaraju, P. Beaujuge and H. N. Alshareef. Supercapacitors based on two dimensional VO<sub>2</sub> nanosheet electrodes in organic gel electrolyte, *Electrochimica Acta*, 220, 601–608 (2016). DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.10.109>
- [25] K. G. West, J. W. Lu, L. He, D. Kirkwood, W. Chen, T. P. Adl, M. S. Osofsky, S. B. Qadri, R. Hull and S. A. Wolf. Ferromagnetism in rutile structure Cr doped VO<sub>2</sub> thin films prepared by reactive bias target ion beam deposition. *J Superconductivity Novel Magn* 21 : 87–92 (2008). DOI: <https://doi.org/10.1007/s10948-007-0303-y>
- [26] B. L. Brown, M. Lee, P. G. Clem, C. D. Nordquist, T. S. Jordan, S. L. Wolfley, D. Leonhardt, C. Edney, and J. A. Custer. Electrical and optical characterization of the metal-insulator transition temperature in Cr-doped VO<sub>2</sub> thin films. *Journal of Applied Physics* 113, 173704 (2013) DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4803551>
- [27] G. R. Khan, K. Asokan and B. Ahmad. Room temperature tunability of Mo-doped VO<sub>2</sub> nanofilms across semiconductor to metal phase transition. *Thin Solid Films* 625, 155–162 (2017). DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2017.02.006>
- [28] P. Phoempon and L. Sikong. Synthesis of Thermochromic Mo-Doped VO<sub>2</sub> Particles. *Materials Science Forum*. ISSN: 1662-9752, Vol. 867, pp 88-92 (2016) DOI: <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.867.88>



- [29] D. Liu, H. Cheng, X. Xing, C. Zhang and W. Zheng. Thermochromic properties of W-doped VO<sub>2</sub> thin films deposited by aqueous sol-gel method for adaptive infrared stealth application. *Infrared Physics & Technology* 77, 339–343 (2016). DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.infrared.2016.06.019>
- [30] G. Pan, J. Yin, K. Ji, X. Li, X. Cheng, H. Jin and J. Liu. Synthesis and thermochromic property studies on W doped VO<sub>2</sub> films fabricated by sol-gel method. *Scientific Reports* 7: 6132 (2017). DOI: 10.1038/s41598-017-05229-9
- [31] J. Zou, X. Chen and L. Xiao. Phase transition performance recovery of W-doped VO<sub>2</sub> by annealing treatment. *Mater. Res. Express* 5, 065055 (2018). DOI: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aacd8c>
- [32] C. Ataca, H. Şahin, and S. Ciraci. Stable, Single-Layer MX<sub>2</sub> Transition-Metal Oxides and Dichalcogenides in a Honeycomb-Like Structure. *J. Phys. Chem. C*, 116, 8983–8999 (2012). DOI: [dx.doi.org/10.1021/jp212558p](http://dx.doi.org/10.1021/jp212558p)
- [33] F. A. Rasmussen and K. S. Thygesen. Computational 2D Materials Database: Electronic Structure of Transition-Metal Dichalcogenides and Oxides. *Phys. Chem. C* (2015).119:13169-13183 DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b02950
- [34] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136(3B): B 864, (1964) DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
- [35] W. Kohn and L. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.*, 140 (4A): A1133, (1965) DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>
- [36] P. Giannozzi et al. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phys.:Condens. Matter* 21 395502 (2009); <http://www.quantum-espresso.org>, doi:10.1088/0953-8984/21/39/395502
- [37] M. Born; J. R. Oppenheimer (1927). "Zur Quantentheorie der Molekeln" [On the Quantum Theory of Molecules]. *Annalen der Physik* (in German). 389 (20): 457–484. doi:10.1002/andp.19273892002
- [38] K. Burke and Friends. The ABC of DFT. Department of Chemistry, University of California, Irvine, CA 92697 (2007) Recuperado de: <http://dft.uci.edu/doc/g1.pdf>
- [39] J. P. Perdew, a. Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B* Volume 23, number 10 -15 (1981) DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.23.5048>
- [40] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters* 77, 18, 3865-3868 (1996). DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865
- [41] D. R. Hamann, M. Schlüter and C. Chiang, C. Norm-Conserving Pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.* 43: 1194, (1979) DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.43.1494>
- [42] G. B. Bachelet, D. R. Hamann and M. Schlüter. Pseudopotentials that work: From H to Pu. *Phys. Rev. B*, 26: 4199, (1982) DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.26.4199>
- [43] D. Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*, 41:7892, (1990). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.7892>

- [44] K. Laasonen, R. Car, C. Lee and D. Vanderbilt. Implementation of ultrasoft pseudopotentials in ab initio molecular dynamics. *Phys. Rev. B* 43:6796, (1991) DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.43.6796>
- [45] K. Laasonen, A. Pasquarello, R. Car, C. Lee, and D. Vanderbilt. Car-Parrinello molecular dynamics with Vanderbilt ultrasoft pseudopotentials. *Phys. Rev. B* 47:10142, (1993) DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.10142>
- [46] C. Ortega López, Adsorción de átomos de Ru sobre la superficie (0001)GaN y superredes hexagonales (0001)GaN/RuN, Tesis Doctoral, Universidad Nacional de Colombia, Departamento de Física, Sede Bogotá, 2009.
- [47] M. Methfessel and A.T. Paxton, *Ibid.*, 40, No. 6, 3616 (1989).Google Scholar. 8. R. N. Silver and H. Röder, *Int. J. Mod. Phys. C*, 5, 735 (1994).
- [48] P. E. Blöchl, O. Jepsen, and O. K. Andersen. Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B* 49, 16223 – Published 15 June 1994
- [49] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and S. Krieg, "A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (dft-d) for the 94 elements H-Pu", *J. Chem. Phys.* **132**, 154104 (2010).
- [50] Charles Kittel. (2005) Introduction to Solid State Physics, Jhon Wiley & Sons, Inc. 8th Edition, ISBN: 978-0-471-41526-8 pg. 50
- [51] M. Javaid, S. P. Russo, K. Kalantar, A. D. Greentree, and D. W. Drumm. Band structure and giant Stark effect in two-dimensional transition-metal dichalcogenides. *Electron. Struct.* 1 (2019) 015005 DOI: <https://doi.org/10.1088/2516-1075/aadf44>
- [52] Shin, S.; Suga, S.; Taniguchi, M.; Fujisawa, M.; Kanzaki, H.; Fujimori, A.; Daimon, H.; Ueda, Y.; Kosuge, K. (1990). "Vacuum-ultraviolet reflectance and photoemission study of the metal-insulator phase transitions in VO<sub>2</sub>, V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>, and V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>". *Physical Review B*. 41 (8): 4993–5009. Bibcode:1990PhRvB..41.4993S. doi:10.1103/physrevb.41.4993.
- [53] G. Anger, J. Halstenberg, K. Hochgeschwender, C. Scherhag, U. Korallus, H. Knopf, P. Schmidt, M. Ohlinger. "Chromium Compounds". *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH. p-168-169, doi:10.1002/14356007.a07\_067.
- [54] A. Bolzan, B. Kennedy and C. Howard. Neutron Powder Diffraction Study of Molybdenum and Tungsten Dioxides. *Australian Journal of Chemistry* 48(8) 1473 - 1477 (1995) DOI: <https://doi.org/10.1071/CH9951473>
- [55] J. Jung, C. H. Park, J. Ihm. A Rigorous Method of Calculating Exfoliation Energies from First Principles. *Nano Lett.*, 18, 5, 2759-2765 (2018) DOI: 10.1021/acs.nanolett.7b04201
- [56] Yu Li Huang, Yifeng Chen, Wenjing Zhang, Su Ying Quek, Chang-Hsiao Chen, Lain-Jong, Wei-Ting Hsu, Wen-Hao Chang, Yu Jie Zheng, Wei Chen & Andrew T.S. Wee. Bandgap tunability at single-layer molybdenum disulphide grain boundaries. *Nature Communications* 6:6298 · February 2015 DOI: 10.1038/ncomms7298
- [57] Kuc, A., Zibouche, N. & Heine, T. Influence of quantum confinement on the electronic structure of the transition metal sulfide TS 2 . *Phys. Rev. B* 83, 245213 (2011). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.245213>

- [58] P. Manchanda and R. Skomski. 2D transition-metal diselenides: phase segregation, electronic structure, and magnetism. (2016) *J. Phys.: Condens. Matter* 28 064002. DOI: 10.1088/0953-8984/28/6/064002
- [59] N.F. Andriambelaza, R.E. Mapasha, N. Chetty. Band Gap Engineering of a MoS<sub>2</sub> Monolayer through Oxygen Alloying: an Ab-Initio Study. *Nanotechnology*, 29: 50 (2018) DOI:10.1088/1361-6528/aae1e4
- [60] Vegard, L. Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome. *Zeitschrift für Physik*, Volume 5, Issue 1, pp.17-26 (1921) DOI: 10.1007/BF01349680
- [61] Denton, A.R. and Ashcroft, N.W. Vegard's Law. *Physical Review A*, 43, 3161-3164. (1991) <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.43.3161>
- [62] E. Clementi, D. L. Raimondi, and W. P. Reinhardt. Atomic Screening Constants from SCF Functions. II. Atoms with 37 to 86 Electrons. *J. Chem. Phys.* 47, 1300 (1967); doi: 10.1063/1.1712084